

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Gordan Kocijan

Zagreb, 2011.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:
Doc. dr. sc. Darko Landek

Gordan Kocijan

Zagreb, 2011.

SAŽETAK

U radu su opisana uobičajena sredstva za gašenje - voda, ulje, solne kupke, tehnički plinovi, vodene otopine polimera, fluidizirane kupke. Uspoređene su prednosti i nedostaci njihove primjene, njihove karakteristike te fizikalni procesi koji nastupaju tijekom gašenja. Provedena su ispitivanja krivulja hlađenja u sljedećim sredstvima za gašenje bez strujanja prema normi ISO 9950: vodi, ulju 'Kalenol', vodenim PAG otopinama, emulziji vode i ulja te vodi onečišćenoj s 0.2% ulja. Također je provedeno i hlađenje na mirnom zraku. Ispitivan je utjecaj temperature (i koncentracije vodenih PAG otopina) na krivulju hlađenja i intenzitet gašenja. Sustavno su ispitana sredstva za gašenje s intenzitetom gašenja od $H = 0,17$ (30%-tna vodena otopina PAG, 50°C) do $H = 1$ (mirna voda, 20°C). Iz snimljenih krivulja hlađenja utvrđen je značajan utjecaj temperature sredstva za gašenje na intenzitet gašenja i maksimalnu brzinu gašenja, posebno za radne temperature više od 40°C. Također je utvrđen značajan utjecaj koncentracije polimera PAG na duljinu trajanja parnog omotača, maksimalnu brzinu i intenzitet gašenja.

SADRŽAJ

I.	POPIS SLIKA	I
II.	POPIS TABLICA	V
1.	UVOD	1
2.	GAŠENJE U POSTUPCIMA OTVRDNJAVANJA ČELIKA	2
2.1	Određivanje gornje kritične brzine gašenja.....	2
2.2	Utjecaj brzine gašenja na fizikalne procese kaljenom čeliku	8
2.3	Podjela sredstava za gašenje.....	10
3.	FIZIKALNI PROCESI U MEDIJIMA ZA GAŠENJE.....	12
3.1	Gašenje u solnim kupkama	12
3.2	Gašenje u vodi, ulju i vodenim otopinama polimera	17
3.2.1	<i>Fizikalni procesi u kapljevitim medijima</i>	17
3.2.2	<i>Gašenje u vodi</i>	20
3.2.3	<i>Gašenje u ulju</i>	25
3.2.4	<i>Gašenje u dva sredstva</i>	29
3.2.5	<i>Gašenje u vodenim otopinama polimera</i>	30
3.3	Gašenje u fluidiziranim kupkama	40
3.4	Gašenje u stlačenim plinovima	44
3.5	Intenzivno gašenje	47
4.	ISPITIVANJA KRIVULJA HLAĐENJA RAZLIČITIH SREDSTAVA ZA GAŠENJE.....	52
4.1	Metode ispitivanja i analize krivulja hlađenja sredstava za gašenje.....	52
4.2	Plan i provedba ispitivanja.....	54

5. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA REZULTATA.....	57
6. ZAKLJUČAK.....	72
7. LITERATURA.....	74

I. POPIS SLIKA

Slika 1.	Shematski prikaz postupaka otvrdnjavanja: a) kaljenjem čelika, b) precipitacijskim očvrnućem.	2
Slika 2.	Shematski prikaz utvrđivanja gornje kritične brzine gašenja (na principu hlađenja podeutektoidnog čelika)	3
Slika 3.	Shematski prikaz osnovnih tipova kontinuiranih i izotermičkih TTT dijagrama [2]	4
Slika 4.	Utjecaj brzine gašenja na vjerojatnost pojave pukotina [4]	5
Slika 5.	Vjerojatnost nastajanja pukotina u ovisnosti o brzini gašenja u području nastajanja martenzita čeličnog cilindra promjera 6mm (čelik EN 41Cr4) [3]	5
Slika 6.	Shematski prikaz nastanka naprezanja u površinskom sloju čelika [5]: I. tijekom konvencionalnog gašenja kontinuiranim hlađenjem, II. tijekom intenzivnog gašenja.	6
Slika 7.	“Idealizirana“ krivulja gašenja u TTT dijagramu za kontinuirano ohlađivanje nekog podeutektoidnog ugljičnog čelika [6]	7
Slika 8.	Međudjelovanja brzine gašenja, fazne pretvorbe i naprezanja, te njihov utjecaj na svojstva materijala [3]	8
Slika 9.	Solna kupka grijana električnim grijačem [8]	12
Slika 10.	Koeficijent prijelaza topline konvekcijom pri ugrijavanju čelika u solnim kupkama [9]	13
Slika 11.	Utjecaj (a) miješanja i (b) sadržaja vode na intenzitet gašenja solne kupke s niskotemperaturnim talištem (od 175 C) [11]	16
Slika 12.	Gašenje u mirujućoj solnoj kupci bez dodataka vode [13]	16
Slika 13.	Pojava Leidenfrost-ovog fenomena u kapljevitim sredstvima za gašenje: a) Promjena temperature na površini obratka ovisno o fazama gašenja; b) Promjena brzine gašenja na površini obratka ovisno o temperaturi površine obratka.	17

Slika 14.	Proces kvašenja površine epruvete od CrNi čelika gašenog s 850 C u vodi i ulju [3]: a) cilindar (25-mm promjera x 100mm) u vodi pri 30°C brzine 0.3m/s ² ; b) cilindar (25-mm promjera x 100mm) u ulju pri 60°C brzine 0.3m/s ² ; c) prizmatični cilindar (15 x 15 x 45mm) u vodi pri 60°C bez prisilne konvekcije.	18
Slika 15.	Proces kvašenja površine cilindričnog uzorka gašenog u vodi s različitim dodacima [3]. a) CrNi čelični cilindar (25-mm promjera x 100mm) gašen u 5%-tnoj vodenoj otopini polimera pri 30 C bez prisilne konvekcije; b) Srebrni cilindar (15-mm promjera x 45mm) gašena u 10%-tnoj vodenoj otopini polimera s kemijskim dodacima pri 25 C bez prisilne konvekcije.	19
Slika 16.	Raspored temperatura i brzine strujanja za gašenja prskanjem [3]	21
Slika 17.	Koeficijent prijelaza topline kao funkcija temperature površine kod gašenja prskanjem vodom [3]. a) Utjecaj gustoće mlaza; b) Utjecaj kemijskog svojstva obratka.	22
Slika 18.	Eksperimentalni uređaj za gašenje smjesom vode i plina [14]	23
Slika 19.	Karakteristike gašenja smjesom vode i plina [12]. a) Razvoj karakteristika gašenja s udjelom zraka pri vodi od 90°C; b) Krivulje gašenja u ovisnosti o vrsti plina; c) Razvoj krivulja gašenja u ovisnosti o temperaturi vode pri strujanju CO ₂ od 100l/h.	24
Slika 20.	Dijagram gustoće toplinskog toka u ovisnosti o površinskoj temperaturi za različite, ali konstantne, tlakove vode i zraka [3]	24
Slika 21.	Utjecaj oksidacije ulja za gašenje na brzine gašenja [15]	25
Slika 22.	Temperature moguće primjene različitih vrsta ulja za gašenje [12]	26
Slika 23.	Usporedba brzina gašenja mineralnog ulja za gašenje, konvencionalnog ulja za intenzivno gašenje i ulja za gašenje posebnih svojstava [16]	27
Slika 24.	Usporedba profila gašenja (a) mineralnog ulja i (b) ulja posebnih svojstava prije i nakon starenja primjenom ispitivanja mjernom sondom <i>Wolfson Engineering</i> [16]	28
Slika 25.	Utjecaj zagađenja vodom na svijetlo ulje za gašenje [15]	29

Slika 26.	Shema sinteza vinil acetata i polivinil acetata u polimer PVA [18]	31
Slika 27.	Krivulje gašenja mirujućih vodenih otopina polimera PVA u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi [18]	32
Slika 28.	Molekularna struktura polimera PAG-a dobivena nasumičnom polimerizacijom oksida etilena i propilena [18]	32
Slika 29.	Shematski prikaz utjecaja (a) koncentracije, (b) temperature i (c) miješanja na karakteristike gašenja vodenih PAG otopina [18]	33
Slika 30.	Utjecaj koncentracije PAG otopina na maksimalnu brzinu gašenja (mjereno <i>Wolfson Engineering Group</i> testom sa sondom od austenitnog nehrđajućeg čelika) [18]	33
Slika 31.	Utjecaj brzine fluida na maksimalnu brzinu gašenja PAG otopina različitih koncentracija pri 30 C, upotrebom i horizontalnog i vertikalnog toka u odnosu na osi mjerne sonde (<i>Wolfson Engineering Group</i>) [18]	35
Slika 32.	Šest koraka sinteze polimera PVP-a [18]	36
Slika 33.	Natrijev poliakrilat dobiven polimerizacijom natrijeva akrilata (ili hidrolizom poliakrilatskih estera) [18]	37
Slika 34.	Krivulje gašenja PA sredstva za gašenje kao funkcija koncentracije i temperature [18]	37
Slika 35.	Gašenje u 15%-tnim vodenim otopinama polimera pri 30°C uz miješanje brzinom od 0.5m/s (tzv. ‘standardni uvjeti’) [17]	38
Slika 36.	Utjecajni čimbenici na najveću brzinu gašenja i brzinu gašenja pri temperaturi površine obratka 300 C vodenih otopina polimera PVP, PAG i PA [17]: a, b) utjecaj koncentracije polimera u vodi; c, d) utjecaj temperature otopine; e, f) utjecaj brzine strujanja.	39
Slika 37.	Shematski prikaz fluidizirane kupke za toplinsku obradu [19]	40
Slika 38.	Shematski prikaz tipova fluidizacije [20]	41
Slika 39.	Utjecaj vrste membrane na kvalitetu fluidizacije [20]	42
Slika 40.	Zaostala naprezanja u čeliku 40KhNM (epruveta promjera 50mm) kao funkcija brzine gašenja [21]	43

Slika 41.	Temperaturni diferencijal kroz presjek uzorka [22] a) u ovisnosti o temperaturi u središtu uzorka, b) u ovisnosti o vremenu gašenja uzorka.	43
Slika 42.	Koeficijent prijelaza topline inertnog plina (vodik, helij, dušik i argon) kao funkcija tlaka plina, izračunato za slučaj cilindra s poprečnim strujanjem [3]	45
Slika 43.	Krivulje gašenja u središtu EN 1.2080 čelika promjera 80mm i 120mm, duljine 200mm, gašenog u vodik i dušiku pri tlaku $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ [3]	45
Slika 44.	Utjecaj vrste plina, vodika i dušika, te tlaka vodika na krivulju gašenja tijekom gašenja serije cilindara (30mm promjera x 500mm) [3]	45
Slika 45.	Krivulje hlađenja 4130 čelične cijevi (31.7mm promjera x 1.6mm) gašene u ulju, plinu i mirnom zraku (normalizacija) [3]	46
Slika 46.	Komora za intenzivno gašenje poluosovina u mlazu vode pod tlakom [3]	48
Slika 47.	Shematski prikaz sustava za intenzivno gašenje [24]	49
Slika 48.	Industrijsko postrojenje za postupak intenzivnog gašenja [25]	50
Slika 49.	Dijagram postupka snimanja krivulje gašenja prema normi ISO 9950	52
Slika 50.	Izvedba mjerne sonde za snimanje karakteristika gašenja prema normi ISO 9950 [26]	53
Slika 51.	Ugrijavanje mjerne sonde u električnoj komornoj peći: a) Mjerna oprema za snimanje krivulje hlađenja; b) Naprava za uranjenje mjerne sonde u ispitivano sredstvo za gašenje; c) Blok dijagram spajanja mjerne opreme.	54
Slika 52.	Shematski prikaza određivanja brzine gašenja i intenziteta gašenja iz snimljene krivulje hlađenja	57

II. POPIS TABLICA

Tablica 1	Prikaz soli i njihova primjena u postupcima toplinske obrade [7]	14
Tablica 2	Fizikalna svojstva soli za gašenje [11]	14
Tablica 3	Fizikalna svojstva solnih kupki tipa AS [12]	15
Tablica 4	Utjecaj nekih fizikalnih svojstava medija i obratka na karakteristične parametre kvašenja i koeficijent prijelaza topline pri gašenju uranjanjem [3]	20
Tablica 5	Ovisnost koeficijenta toplinske penetracije (<i>b</i>) o vrsti materijala [3]	22
Tablica 6	Osnovna fizikalna svojstva vodenih otopina polimera [17]	31
Tablica 7	Fizikalna svojstva plinova za gašenje: vodika, helija, dušika i argona [3]	44
Tablica 8	Kemijski sastav mjerne sonde za određivanje krivulja hlađenja prema normi ISO 9950	53
Tablica 9	Plan ispitivanja krivulja hlađenja sredstava za gašenje	55
Tablica 10	Kronološki prikaz gašenja u vodenoj otopini PAG 10%	56
Tablica 11	Intenzitet, najveća brzina gašenja i njoj pripadajuća temperatura sonde, pri temperaturama u rasponu od 20 do 50°C, bez miješanja, za vodu, ulje 'Kalenol', te vodne PAG otopina u koncentracijama od 5 do 30%	58
Tablica 12	Intenzitet, najveća brzina gašenja i njoj pripadajuća temperatura sonde za emulziju vode i ulja temperature 20°C, vodu onečišćenu s 0.2% ulja pri 25°C, te zraka 20°C	59
Tablica 13	Krivulje hlađenja mirne vode prethodno ugrijane na temperature od 20 do 50 °C	60
Tablica 14	Krivulje hlađenja mirnog ulja 'Kalenol' prethodno ugrijanog na 20 do 50 °C	61
Tablica 15	Krivulje hlađenja mirne emulzije ulja i vode na temperaturi 20°C, te mirne vode onečišćene s 0.2% ulja na temperaturi 25°C	62
Tablica 16	Krivulje hlađenja mirne 5% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C	64

Tablica 17	Krivulje hlađenja mirne 10% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C	65
Tablica 18	Krivulje hlađenja mirne 15% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C	66
Tablica 19	Krivulje hlađenja mirne 20% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C	67
Tablica 20	Krivulje hlađenja mirne 25% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C	68
Tablica 21	Krivulje hlađenja mirne 30% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C	69
Tablica 22	Krivulje hlađenja na zraku temperature 20°C	71

Izjava studenta:

Izjavljujem da sam završni rad izradio samostalno i da odgovaram za sve što je u njemu napisano.

Gordan Kocijan

Zahvala:

Ovom prilikom bih se zahvalio svom mentoru doc. dr. sc. Darku Landeku na odličnoj suradnji i bezrezervnoj pomoći.

Isto tako bih se zahvalio laborantu Laboratorija za toplinsku obradu Željku Kostanjskom te znanstvenom novaku mag.ing. Josipu Županu na pomoći pri snimanju krivulja hlađenja.

TEORIJSKI DIO

1. UVOD

Faza gašenja austenitiziranog čelika kritična je za postizanje traženih mehaničkih i triboloških svojstava u kaljenom stanju, ali istodobno u ovoj fazi nastaju i najveća zaostala naprezanja i najveća je opasnost od pojave pukotina. Stoga je izbor odgovarajućeg sredstva za gašenje i metode gašenja značajan korak u pripremi postupka kaljenja čelika.

U teorijskom dijelu rada sažeto će se opisati mikrostrukturne fazne pretvorbe u kaljenom čeliku i upotreba kontinuiranih TTT dijagrama faznih pretvorbi u pripremi postupka kaljenja. Iz njih se određuje jedan od četiri temeljna uvjeta zakaljivanja čelika, iznos gornje kritične brzine gašenja, čime se dobiva i osnovni zahtjev za iznosom brzine hlađenja koju treba postići izborom odgovarajućeg sredstva za gašenje. U radu će se opisati karakteristike i fizikalni procesi pri gašenju industrijski uobičajenim i novim sredstvima za gašenje. Također će se napraviti usporedba svojstava i krivulja hlađenja navedenih sredstava za gašenje.

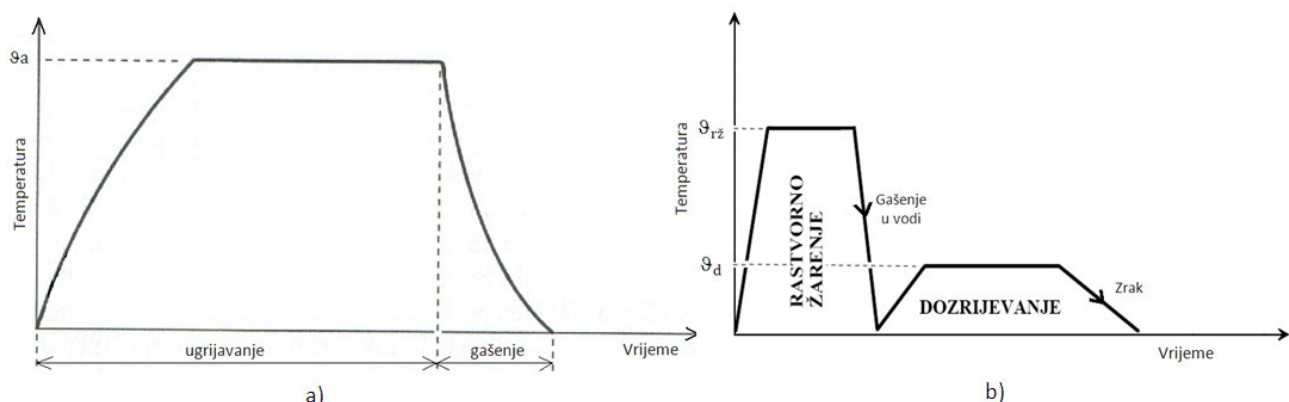
U eksperimentalnom dijelu rada planirati će se i provesti pokusi snimanja krivulja hlađenja u niza sredstava za gašenje, u rasponu od hlađenja na zraku do gašenja u vodi, ulju i vodenim otopinama polimera. Analizirat će se rezultati ispitivanja i definirati karakteristične veličine za usporedbu i izbor sredstva za gašenje.

2. GAŠENJE U POSTUPCIMA OTVRDNJAVANJA ČELIKA

2.1 Određivanje gornje kritične brzine gašenja

Definicija postupaka toplinske obrade metala, prema EURO-NORMI, 52-67 glasi: "Toplinska je obrada niz postupaka u tijeku kojih se metalni proizvod podvrgava djelovanju niza temperaturno-vremenskih promjena sa svrhom promjene strukture, a time i promjene svojstava u željenome smislu" [1]. Iz navedene definicije slijedi da će glavni parametri postupaka toplinske obrade biti temperatura i vrijeme (trajanje), pa se tako svaki postupak toplinske obrade može prikazati dijagramom postupka. Učinak svakog postupka toplinske obrade zasniva se na činjenici da sva svojstva metalnih materijala proizlaze iz mikrostrukture materijala. Dvije su osnovne mogućnosti promjene mikrostrukture i svojstava metalnih legura [1]:

- Očvrsnuće (otvrdnuće) transformacijom mikrostrukture. Legure kod kojih glavna komponenta ima svojstvo polimornih promjena (npr. čelik u legurama Fe-C) promijenit će svoja svojstva zahvaljujući sposobnosti promjene oblika kristalne rešetke pri ugrijavanju i brzom hlađenju. (npr. kaljenje čelika). Opći dijagram kaljenja čelika prikazan je na slici 1.a, s glavnim fazama i parametrima postupka.
- Očvrsnuće izlučivanjem precipitata pojavljuje se kod legura kod kojih niti jedna od komponenata nema svojstvo polimornih promjena (npr. sustavi Al-Cu-Mg, Al-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg). Ove legure promijenit će svoja svojstva zahvaljujući potpunom otapanju legiranih elemenata u osnovnom metalu, zadržavanju otopljenih elemenata u prisilnoj otopini nakon gašenja, te izazivanjem precipitacije intermetalnih spojeva (pri 20°C ili na povišenim temperaturama). Ovim načinom očvrsnuća mogu se očvrsnuti i neke bakrene legure (Cu-Be), legure na osnovi Ni i Co, ali i niskougljični visokolegirani čelici (nehrđajući martenzitni, poluaustenitni i austenitni čelici, MARAGING-čelici). Na slici 1.b prikazan je dijagram postupka toplinske obrade precipitacijskim očvrsnućem sastavljen od postupka homogenizacijskog žarenja i umjetnog starenja.



Slika 1. Shematski prikaz postupaka otvrdnjavanja:

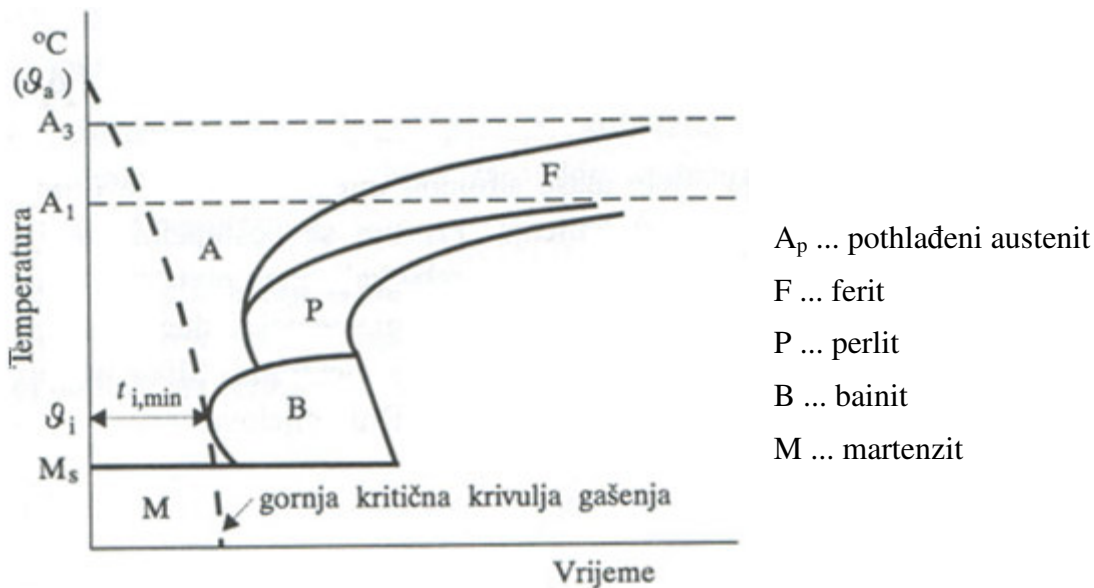
- kaljenjem čelika,
- precipitacijskim očvrsnućem.

Neke legure mijenjaju svojstva uz sudjelovanje oba mehanizma, kao npr. brzorezni čelici, alatni čelici za rad pri povišenim temperaturama, visokolegirani ultračvrsti čelici.

U radu će se detaljnije opisati faza gašenja u postupcima otvrdnjavanja i izbor sredstava za gašenje. Izbor odgovarajućeg sredstva za gašenje je kritičan dio pripreme postupaka otvrdnjavanja, posebno u postupku kaljenja. Jedan od četiri uvjeta kaljenja čelika je izbor sredstva koje će ohladiti obradak brzinom (v_{hl}) većom ili jednakom gornjoj kritičnoj brzini gašenja (v_{kg}):

$$v_{hl} \geq v_{kg} \quad (1)$$

Gornja kritična brzina gašenja određuje se na temelju analize dijagrama faznih pretvorbi pri kontinuiranom ohlađivanju (TTT dijagrami). U kontinuiranom TTT dijagramu konkretnog čelika određuje se gornja kritična krivulja gašenja krivulja (slika 2). Gornja kritična brzina gašenja (v_{kg}) je ona najmanja brzina ohlađivanja kojom se dobiva potpuno martenzita mikrostruktura. Iznos gornje kritične brzine gašenja (v_{kg}) određuje se prema jednadžbi (2) na temelju analize gornje kritične krivulje gašenja.



Slika 2. Shematski prikaz utvrđivanja gornje kritične brzine gašenja (na primjeru hlađenja podeutektoidnog čelika)

$$v_{kg} \approx \frac{A_3 - A_1}{t_{i,min}} \quad (2)$$

v_{kg} – gornja kritična brzina gašenja, K/s, °C/s

A_3 – temperatura austenitizacije, °C

$t_{i,min}$ – minimalno trajanje inkubacije pothlađenog austenita, s

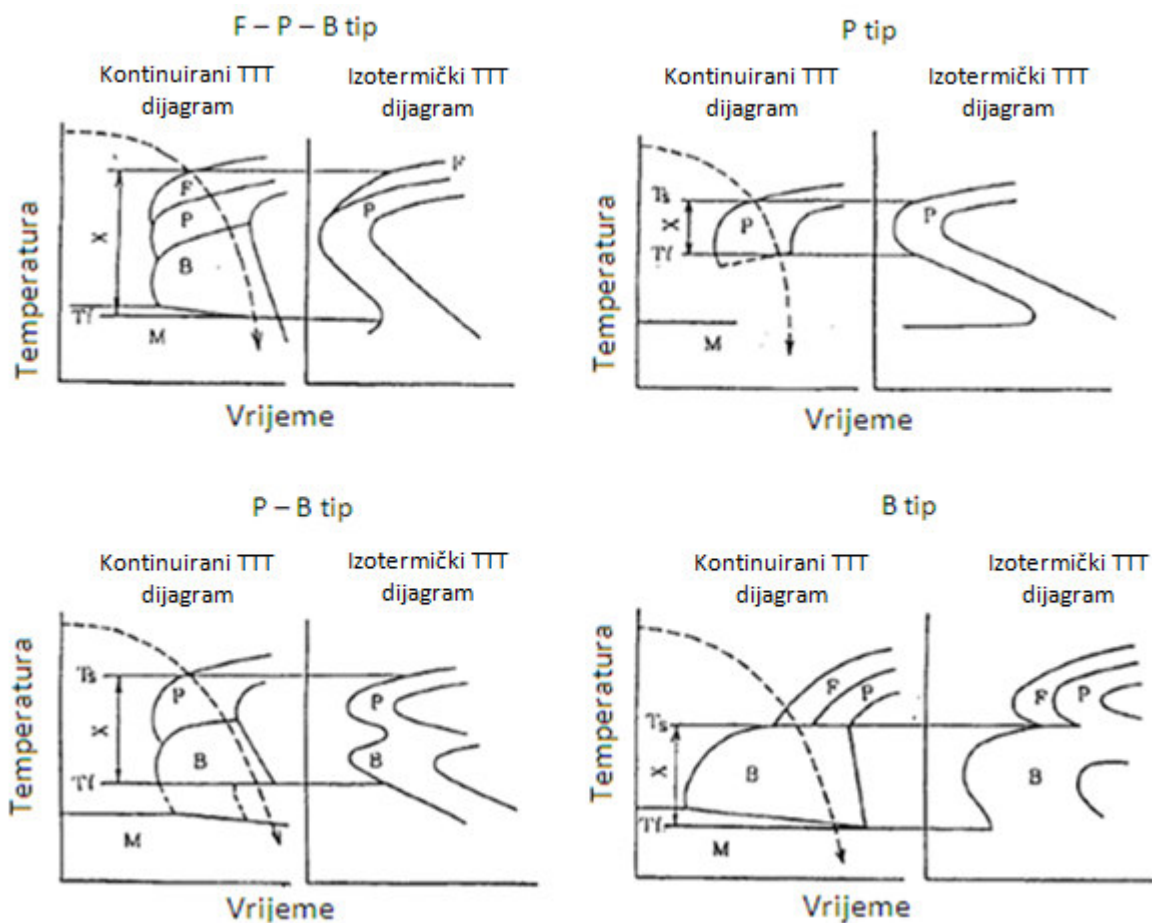
A_1 – temperatura na kojoj je trajanje inkubacije pothlađenog austenita najkraće, °C

Na izgled TTT dijagrama za kontinuirano i izotermičko hlađenje značajno utječe kemijski sastav čelika (legirajući elementi), temperatura austenitizacije i način hlađenja. Legirajući elementi otežavaju difuzijske procese u čeliku. Drugim riječima, pri gašenju legiranog čelika bit će otežane sve difuzijske mikrostrukturne pretvorbe poput:



Otežavanje difuzijskih mikrostrukturnih pretvorbi očituje se u TTT dijagramima legiranih čelika u odnosu na nelegirane duljim trajanjima inkubacije, nižim temperaturama početka martenzitne pretvorbe i pojavom pretvorbe austenita u bainit ($A_p \rightarrow B$). TTT dijagrami čelika mogu se podijeliti na četiri osnovna tipa (slika 3):

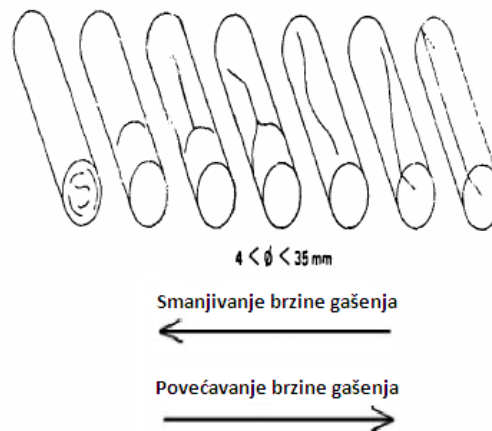
- feritno – perlitno – bainitni tip (F – P – B tip)
- perlitni tip (P tip)
- perlitno – bainitni tip (P – B tip)
- bainitni tip (B tip)



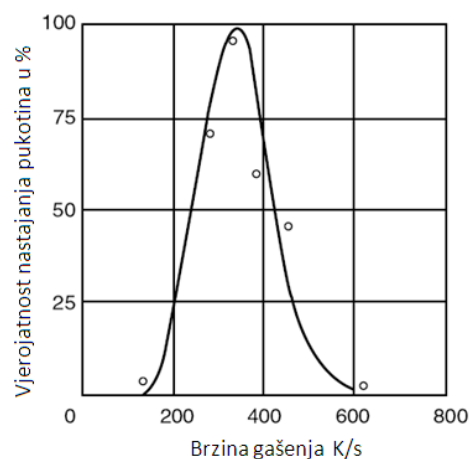
Slika 3: Shematski prikaz osnovnih tipova kontinuiranih i izotermičkih TTT dijagrama [2]

Iz slike 3 se vidi da je trajanje inkubacije pothlađenog austenita kraće su u izotermičkim TTT dijagramima nego u kontinuiranim dijagramima istog čelika. Primjenom izotermičkog hlađenja može se postići monofazna mikrostruktura po cijelom presjeku obratka (npr. monofazna perlitna struktura ili monofazna bainitna struktura). Kontinuiranim hlađenjem je moguće postići u pravilu jedino monofaznu mikrostrukturu martenzita uz uvjet da je gašenje nadkritično po cijelom presjeku obratka.

Pri izboru sredstva za gašenje treba izabrati "najblaže" sredstvo za gašenje koje će još uvijek dati potpuno martenzitnu mikrostrukturu. Eksperimentalna istraživanja [3] pokazala su da se povećanjem brzine gašenja povećavaju zaostala vlačna naprezanja i vjerojatnost nastanka mikropukotina u martenzitu (slike 4 i 5). Na određenoj nadkritičnoj brzini gašenja neizbježno se pojavljuju mikropukotine. Za čelik EN41Cr4 iz slike 5 slijedi da je najveća vjerojatnost nastanka mikropukotina u martenzitu pri brzinama gašenja oko 350 K/s. Prema kontinuiranom TTT dijagramu ovog čelika brzina V_{K8} iznosi oko 42 °C/s. Primjenom velikih nadkritičnih brzina gašenja (pri tzv. intenzivnom gašenju tekućim dušikom) u martenzitu počinju prevladavati tlačna naprezanja i ponovno se smanjuje opasnost od nastanka mikropukotina (slika 6).

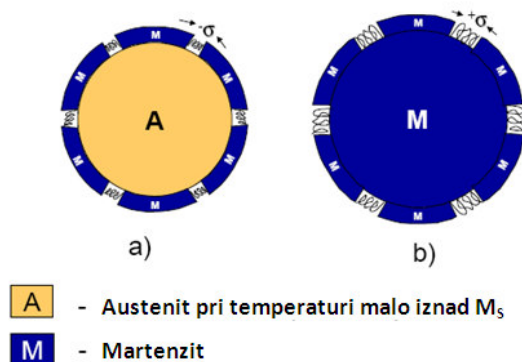


Slika 4. Utjecaj brzine gašenja na vjerojatnost pojave pukotina [4]

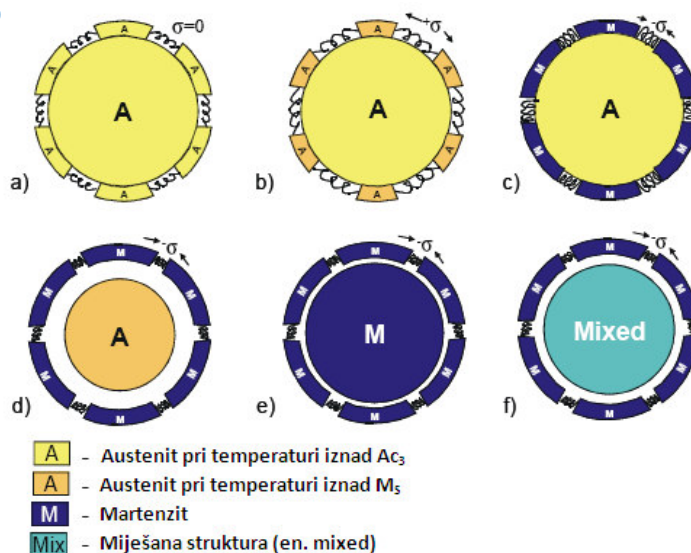


Slika 5 : Vjerojatnost nastajanja pukotina u ovisnosti o brzini gašenja u području nastajanja martenzita čeličnog cilindra promjera 6mm (čelik EN 41Cr4) [3]

I.



II.

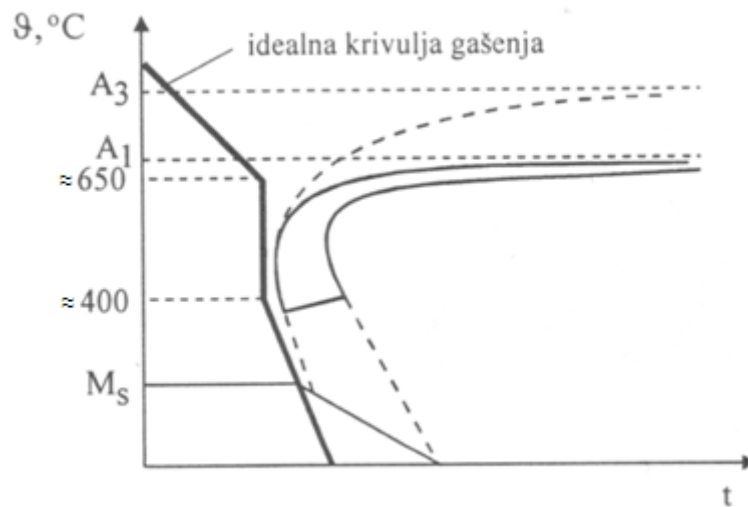


+σ ... Vlačna naprežanja
 -σ ... Tlačna naprežanja

Slika 6. Shematski prikaz nastanka naprežanja u površinskom sloju čelika [5]:

- I. tijekom konvencionalnog gašenja kontinuiranim hlađenjem,
- II. tijekom intenzivnog gašenja.

Iz kontinuiranih TTT dijagrama (na slici 3) uočava se kritično područje temperatura (za čelike uobičajeno između 650 i 400 °C) s minimalnim vremenom inkubacije $t_{i,min}$ na kojem je potrebno vrlo brzo gašenje da bi se izbjegla pretvorba pothlađenog austenita u perlit ili bainit (slika 7). Hlađenje u području temperatura M_s u pravilu bi trebalo biti nešto sporije zbog opasnosti od nastanka velikih unutrašnjih naprežanja i mikropukotina. Stoga se gašenje u industrijskim sredstvima za gašenje nastoji što više približiti idealiziranoj krivulji gašenja (slika 7).



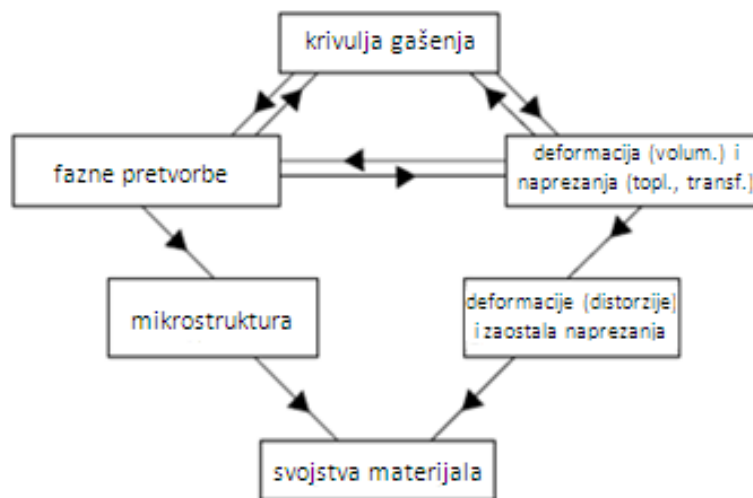
Slika 7. "Idealizirana" krivulja gašenja u TTT dijagramu za kontinuirano ohlađivanje nekog podeutektoidnog ugljičnog čelika [6]

2.2 Utjecaj brzine gašenja na fizikalne procese kaljenom čeliku

Nakon gašenja atomi ugljika ostaju prisilno rastvoreni u martenzitoj rešetci što uzrokuje:

- povišenje tvrdoće (i čvrstoće), uz nisku duktilnost (lomno istezanje, kontrakciju) i žilavost,
- povećanje volumena obratka (volumenska deformacija) tako da čelik martenzitne mikrostrukture ima veći volumen nego čelik feritno-perlitne (ili perlitno-cementitne) mikrostrukтури.

Pri gašenju s temperature austenitizacije pojavljuju se razlike temperature po presjeku obratka koje stvaraju toplinska naprezanja. Transformacijom potaknute promjene volumena i pojave transformacijske plastičnosti uzrokuju dodatna transformacijska naprezanja koja dolaze u interakciju s toplinskim naprezanjima. Ako je iznos unutrašnjih naprezanja veći od granice razvlačenja materijala pojavljuje se plastična (trajna) deformacija. Ako ukupno unutrašnje naprezanje premaši vlačnu čvrstoću materijala pojavljuju se pukotine. Procesi na mikrostrukтури i njihov utjecaj na svojstva čelika u postupcima kaljenja shematski su prikazani na slici 8.



Slika 8. Međudjelovanja brzine gašenja, fazne pretvorbe i naprezanja, te njihov utjecaj na svojstva materijala [3]

Brzina gašenja utječe na faznu transformaciju mikrostrukture čelika dok latentna toplina, koja se oslobađa pri promjeni strukture, povratno utječe na brzinu hlađenja. Sve fazne promjene austenita tijekom gašenja popraćene su porastom volumena dok se on kod sporog hlađenja smanjuje. Kao posljedica različite strukture i temperature na pojedinim mjestima u različitim trenucima, u gašenom se obratku javlja neujednačena promjena volumena koja može rezultirati zaostalim naprezanjima. Ona utječu na povećanje volumena tako što ubrzavaju ili otežavaju fazne

pretvorbe. Po završetku faznih pretvorbi, volumenske dilatacije, toplinska i transformacijska naprezanja rezultiraju deformacijom i zaostalim naprezanjima. Radi međusobne povezanosti raspodijele topline tijekom gašenja, mikrostrukture čelika i naprezanja, gašenje je potrebno provesti određenom brzinom. Pri tom se iziskuje značajna ponovljivost i predvidljivost svojstava gašenja kao i mogućnost točnog upravljanja brzinom gašenja, a koje se postiže izborom sredstva za gašenje i parametara gašenja.

Glavni cilj provedbe gašenja je postizanje željene mikrostrukture, tvrdoće i čvrstoće s minimalnim zaostalim naprezanjima i deformacijama. Zbog svih gore navedenih razloga nastale su različite metode gašenja pri kojima se upotrebljavaju i različita sredstva gašenja.

2.3 Podjela sredstava za gašenje

Idealnu krivulju gašenja (slika 7) s najmanjim zaostalim naprezanjima i s minimalnim deformacijama teško je postići radi mnogobrojnih čimbenika koji utječu na proces gašenja. Njih se može podijeliti u sljedeće tri skupine:

- 1) čimbenici porijeklom od obratka
 - a. toplinska difuznost
 - b. promjer obratka
 - c. hrapavost površine
 - d. oksidiranoost površine
- 2) čimbenici porijeklom od medija za gašenje
 - a. vrsta medija za gašenje
 - b. fizikalni fenomeni u mediju (npr. Leidenfrost-ov fenomen)
 - c. dodaci fluidu
 - d. stupanj miješanja
 - e. temperatura kupke
- 3) čimbenici porijeklom od tehnike gašenja

Osim zahtijeva za postizanjem krivulja hlađenja što bližih idealnoj krivulji gašenja na sredstva za gašenje postavlja se još niz zahtijeva koji s mogu podijeliti u nekoliko skupina:

- 1) tehnološki zahtjevi:
 - a. $V_{hl} \rightarrow V_{kg}$
 - b. krivulja što sličnija idealnoj
 - c. stabilnost u tijeku rada (raspad polimera, degradacija ulja)
 - d. maksimalna brzina hlađenja
 - e. koeficijent prijenosa topline
 - f. maksimalna topivost polimera (što širi raspon)
 - g. plamtište
 - h. isparivanje
 - i. sposobnost uklanjanja nakon gašenja
- 2) fizikalni zahtjevi:
 - a. viskoznost
 - b. jednolično kvašenje hladene površine
 - c. specifični toplinski kapacitet
 - d. gustoća
 - e. topivost (polimera u vodi, miješanje ulja s vodom)
- 3) ekonomski zahtjevi:
 - a. cijena
- 4) ekološki zahtjevi:
 - a. neotrovnost
 - b. nezapaljivost
- 5) dodatni zahtjevi:
 - a. raspoloživost (nabavljivost)

S obzirom da svako sredstvo za gašenje ima svoj temperaturni interval upotrebe, a kako bi se pokrilo čitavo područje krivulja gašenja (i hlađenja u širem smislu), upotrebljavaju se različita sredstva.

Osnovna podjela navedenih sredstava za gašenje je prema stvaranju parnog omotača na početku uranjanja vrućeg obratka (tzv. Leidenfrost-ovom fenomenu). Prema tom kriteriju se sredstva za gašenje u toplinskoj obradi uobičajeno dijele na slijedeće tri skupine:

- 1) Sredstva s vrelištem ispod temperature austenitizacije čelika (sredstva podložna Leidenfrost-ovom fenomenu):
 - voda,
 - vodene otopine anorganskih ili organskih tvari (npr. otopine polimera),
 - ulje za kaljenje,
 - emulzije (otopine ulja i vode).
- 2) Sredstva s vrelištem iznad temperature austenitizacije čelika (sredstva koja ne podliježu Leidenfrost-ovom fenomenu):
 - rastaljene soli,
 - rastaljeni metali.
- 3) Tehnički plinovi i vakuum (sredstva koja ne podliježu Leidenfrost-ovom fenomenu):
 - zrak (mirni, komprimirani)
 - inertni plinovi: dušik, helij, argon
 - fluidizirane čestice

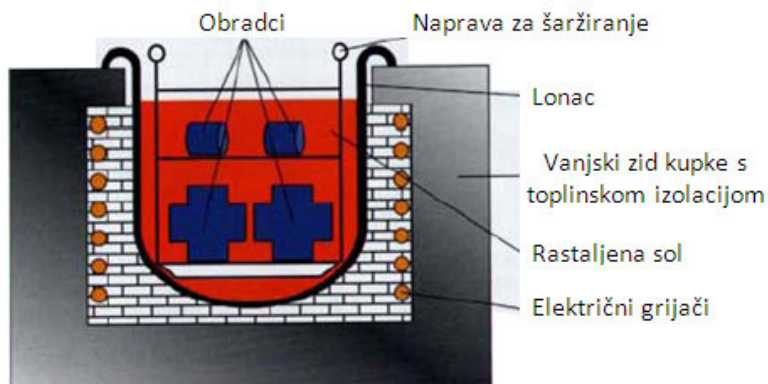
Prema normi ISO 6743-14, ulja i slični proizvodi koji se primjenjuju u procesu kaljenja metala podijeljeni su u slijedećih šest grupa:

- H ulja
- A voda i otopine polimera, emulzije
- S rastaljene soli
- G plinovi
- F fluidizirane kupke
- K druga sredstva za gašenje

3. FIZIKALNI PROCESI U MEDIJIMA ZA GAŠENJE

3.1 Gašenje u solnim kupkama

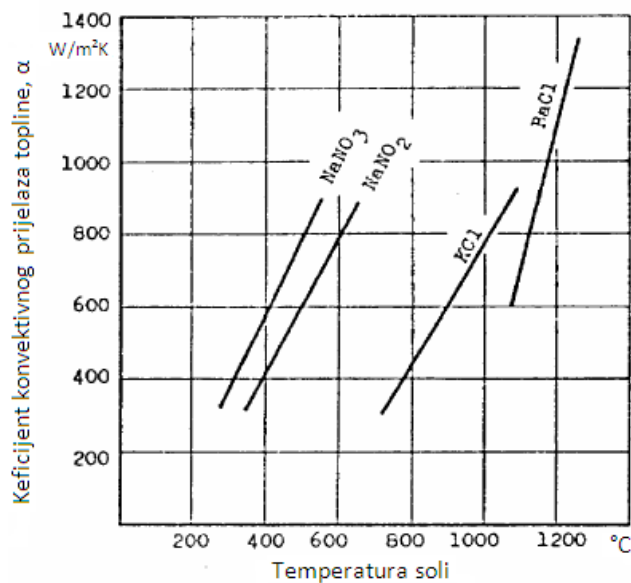
Solne su kupke širokog područja primjene zbog radnih temperatura od 150°C do 1300°C. Solne kupke se primjenjuju za popuštanje, žarenje, austenitizaciju, gašenje, izotermičko poboljšavanje, itd. Kako bi se navedeni postupci mogli provesti ključnu ulogu ima sastav solnih kupki. Tablicom 1 prikazane su neke vrste soli i mogućnosti njihove primjene u postupcima toplinske obrade [7]. U današnjoj su primjeni solne kupke grijane plamenom, električnim grijačima ili elektrootporno. Slikom 9 prikazana je solna kupka grijana električnim grijačima.



Slika 9. Solna kupka grijana električnim grijačem [8]

Rastaljene soli uobičajeno su potpuno rastavljene na katione i anione. Termički su vrlo stabilne imaju nizak tlak parne faze te odličnu toplinsku i električnu vodljivost. Odvođenje topline je brzo i jednolično što rezultira i vrlo malom deformacijama. Imaju nisku viskoznost, ali visoku sposobnost otapanja. Sposobnost otapanja plinova je također dobra i povećava se s porastom temperature, a neke rastaljene soli dobro rastvaraju čak i metale. Važnost solnih kupki ističe se u slučajevima kada ne postoji niti jedno drugo otapalo za određenu tvar npr. za ionske hidride, nitride ili karbide, okside ili sulfide.

Preduvjet za uspješno provođenje procesa toplinske obrade je da obradak ne mijenja kemijski sastav. Oksidacija, korozija i otapanje površine obratka također se moraju izbjeći kao i neprihvatljiva difuzija legiranih elemenata iz obratka.



Slika 10. Koeficijent prijelaza topline konvekcijom pri ugrijavanju čelika u solnim kupkama [9]

Prednosti primjene solnih kupki tipa AS u odnosu na gašenje u ulju [10]:

- Radne temperature solnih kupki od 150°C do 595°C;
- Solne kupke se mogu koristiti za procese gašenja s diskontinuiranom promjenom brzine hlađenja;
- Promjenom radne temperature, miješanjem i dodavanjem vode može se značajno utjecati na intenzitet gašenja. Dodavanjem male količine vode u solne kupke značajno se povećava intenzitet gašenja (slika 11b). Uobičajeno je pri radnoj temperaturi od 150°C do 290°C udio vode od 0,5 do 2%;
- Veća je proizvodnost zbog intenzivnog prijelaza topline i bržeg postizanja ujednačenosti temperature po presjeku;
- Zbog odlične temperaturne i kemijske stabilnosti dodavanje soli je potrebno samo uslijed gubitaka soli iznesene na obradcima;
- Nezapaljivost;
- Lako se ispiru vodom, i mogu se čak i ponovo koristiti čime se smanjuju operativni troškovi (hlapljenjem spomenute vode soli se prenose u metalne kontejnere gdje se zamrzava u blokove u kojima se i stavlja u kupku kad je potrebno).

Izborom soli sa najnižom mogućom temperaturom taljenja postižu se određene prednosti [10]:

- Osigurava se fleksibilnost promjene intenziteta gašenja jednostavnom promjenom radne temperature kupke;
- Ista se solna kupka može upotrijebiti za visoko-temperaturne kao i za nisko-temperaturne procese, uključujući popuštanje;
- Gubici iznošenja soli iz kupke mogu biti prihvatljivo mali jer se kapljevita sol stigne ocijediti nakon vađenja šarže iz kupke.

Solne kupke za gašenje su po kemijskom sastavu alkalni kloridi, hidroksidni karbonati ili cijanidi (tablica 1). Fizikalna svojstva solnih kupki za gašenje navedena su u tablici 2.

Tablica 1. Prikaz soli i njihova primjena u postupcima toplinske obrade [7]

Područje primjene	Kemijski sastav solne kupke		Značajke/dodatci/komentar
Kaljenje i žarenje	Alkalni kloridi, zemni alkalni klorid, alkalni karbonati, alkalni hidroksidi	KCl/NaCl BaCl ₂ /CaCl ₂ Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ NaOH/KOH	Aditivi za snižavanje tališta. NaCN/KCN za sprečavanje dekarbonizacije. Specijalni aditivi za prevenciju oksidacije.
Karburiranje i karbonitriranje	Alkalni karbonati, alkalni kloridi, barijevi kloridi, alkalni cijanidi, alkalni cijanati	Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ KCl/NaCl BaCl ₂ NaCN/KCN NaOCN/KOCN	Cijanidi kao nadomjestak ugljiku za pougljičenje kupke, BaCl ₂ ili SrCl ₂ pozitivno djeluje na aktiviranje kupke. Cijanid je izvor dušika u procesu karbonitriranja
Nitrokarburiranje i nitriranje	Alkalni karbonati, alkalni cijanidi	Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ NaOCN/KOCN	Cijanid je izvor dušika u procesu karbonitriranja
Žarenje brzoreznih čelika	barijevi kloridi	BaCl ₂	Zaštita od oksidacije i korozije
Martempering	Alkalni nitridi, natrijevi nitridi, alkalni hidroksidi	NaNO ₃ , KNO ₃ NaNO ₂ NaOH/KOH	Karbonati, oksidacijski aditivi. Voda za podešavanje efekta gašenja.
Soli za žarenje aluminijskih legura (sadržaj Mg do 10%)	Alkalni nitridi, natrijevi nitridi	NaNO ₃ , KNO ₃ NaNO ₂	Proces bez vlage i sa antikorozijskim svojstvima
Soli za obradu aluminija	alkalni kloridi	KCl/NaCl/LiCl	Deoksidirajući mediji, stvaranje antikatijskih slojeva
Soli za toplinsko-kemijsku obradu	Alkalni nitridi, alkalni hidroksidi	NaNO ₃ , KNO ₃ NaOH/KOH	Dodatci oksidacijskih medija

Tablica 2. Fizikalna svojstva soli za gašenje [11]

Svojstvo	Vrijednost
Specifična gustoća	1.84 – 1.92 kg/m ³
Specifični toplinski kapacitet	0.35 – 0.40 J/kgK
Toplinska vodljivost	0.571 W/mK
Koeficijent prijelaza topline	4.5 – 16.5 kW/m ² K
Iznašanje soli iz kupke	50 – 100 g/m ²

Primjena alkalnih (lužnatih) solnih kupki određena je njihovim talištem i odnosno njihovom najnižom radnom temperaturom. Maksimalna radna temperatura ovih kupki je 550°C (odnosno 600°C pri upotrebi posuda od čelika otpornih oksidaciji). Pri većim radnim temperaturama rapidno raste toplinsko raspadanje soli. Svojstva soli ovise o tome sadrže li nitride.

Lužnate soli bez nitrda (poput AS 200 koja ima najnižu temperaturu primjene 240°C) pogodne su za provedbu izotermičkog poboljšavanja (postupak austempering). Sol AS 135 također se može upotrijebiti u istu svrhu, ali je najčešće korištena za gašenje u solnoj kupci pougljičavanih ili austenitiziranih dijelova (postupak MARQUENCHING).

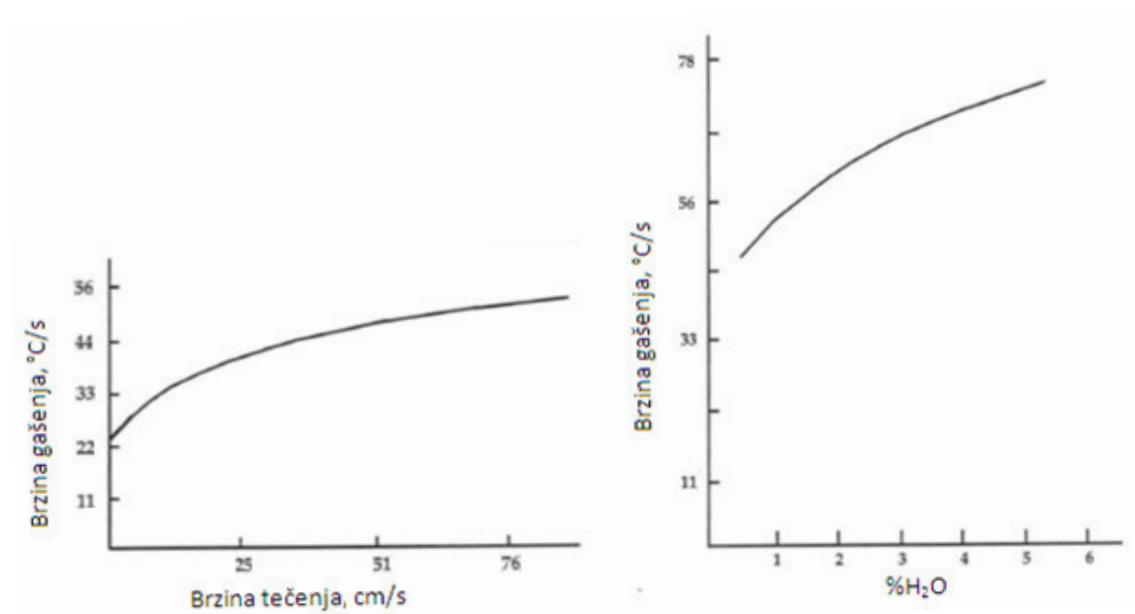
Brzina gašenja solnih kupki tipa AS smanjena je onečišćenjem solima iz kupki za austenitizaciju ili pougljičenje. Međutim, sposobnost gašenja kupki tipa AS može biti poboljšana dodavanjem vode u količini do 2%.

Solne kupke alkalnih klorida su eutektičke smjese klorida kalcija, barija, natrija i kalija. Dvije najčešće upotrebljavane alkalne soli imaju tališta na 455°C i 495°C, a radna su im područja od 495°C do 675°C te 540°C do 705°C. I ovdje sol s nižim talištem ima značajnu prednost nad onom višeg tališta. Ove soli imaju specifičnu gustoću d 2,24 do 2,40 kg/m³ i specifični toplinski kapacitet od oko 0,27 J/kgK. Alatni i brzorezni čelici gase se u temperaturnom pojasu od 460 do 560°C u GS 405 solnim kupkama.

Tablica 3. Fizikalna svojstva solnih kupki tipa AS [12]

oznaka	talište	radna temperatura	primjena
AS 135	140°C	160 - 550°C	MARQUENCHING, pretvorba u bainit, popuštanje
AS 200	230°C	240 - 550°C	pretvorba u bainit, popuštanje
AS 405	430°C	440 - 700°C	gašenje brzoreznih i alatnih čelika, popuštanje

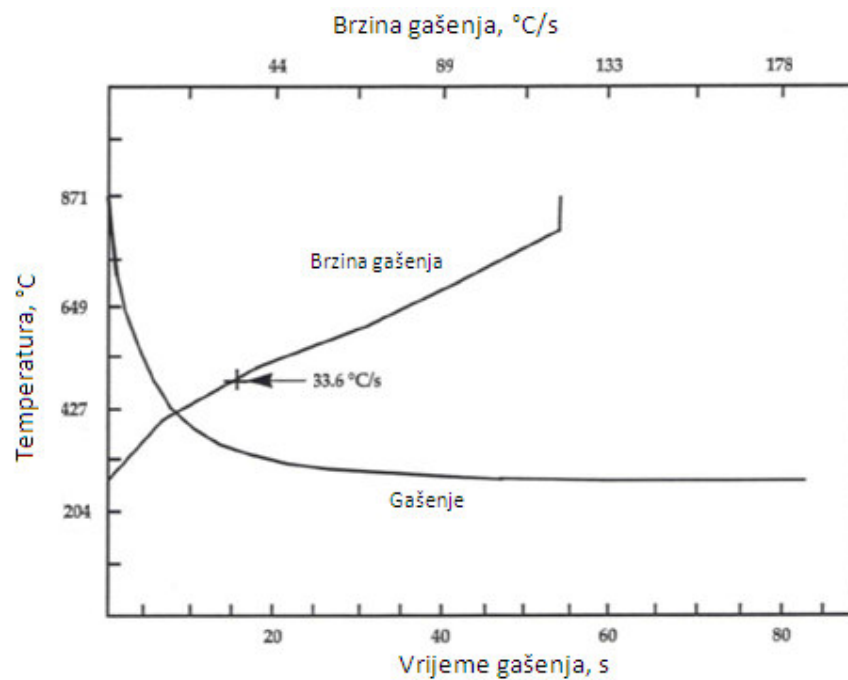
Slikom 11 prikazani su utjecaji miješanja i prisutnosti vode na intenzitet gašenja solne kupke s niskotemperaturnim talištem. Slikom 12 prikazano je gašenje u mirujućoj solnoj kupci bez dodatka vode.



a)

b)

Slika 11. Utjecaj (a) miješanja i (b) sadržaja vode na intenzitet gašenja solne kupke s niskotemperaturnim talištem (od 175°C) [11]



Slika 12. Gašenje u mirujućoj solnoj kupci bez dodatka vode [13]

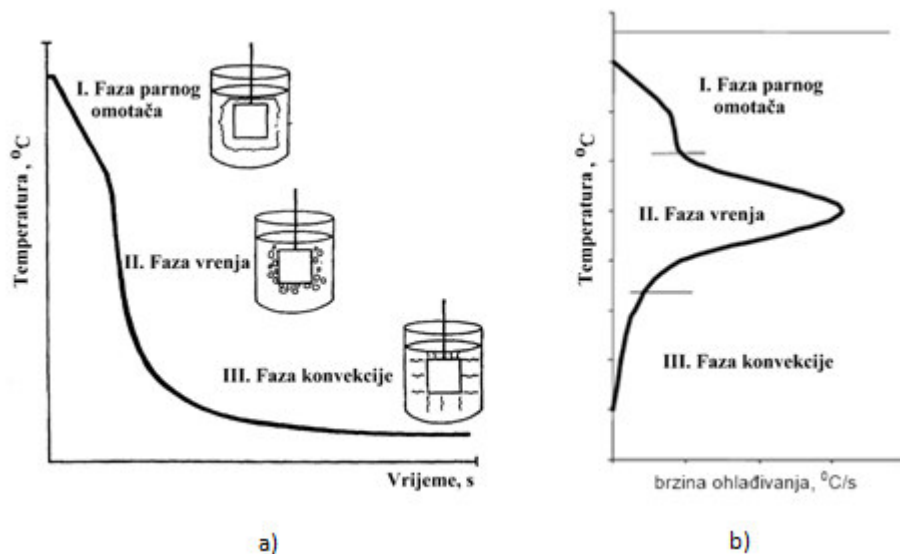
3.2 Gašenje u vodi, ulju i vodenim otopinama polimera

3.2.1 Fizikalni procesi u kapljevitim medijima

Leidenfrost-ov fenomen

Leidenfrost-ov fenomen je jedan od najutjecajnijih čimbenika na iznos i promjenu brzine gašenja ovisno površinskoj temperaturi obratka (slika 13). Kod sredstava za gašenje podložnih Leidenfrost-ovom fenomenu pri gašenju ugrijanog obratka pojavljuju se tri faze:

- I. Faza parnog omotača (engl. vapor blanket)
 - nastaje na početku gašenja kad se oko obratka stvara parni omotač koji sprječava odvođenje topline
- II. Faza vrenja (engl. nucleate boiling)
 - nastaje kad dolazi do raskidanja parnog omotača i postizanja najvećeg odvođenja topline iz obratka
- III. Faza hlađenja konvekcijom (engl. convective cooling)
 - nastaje na završetku gašenja kad se vrijednost temperature obratka spusti do temperature vrelišta sredstva za gašenje

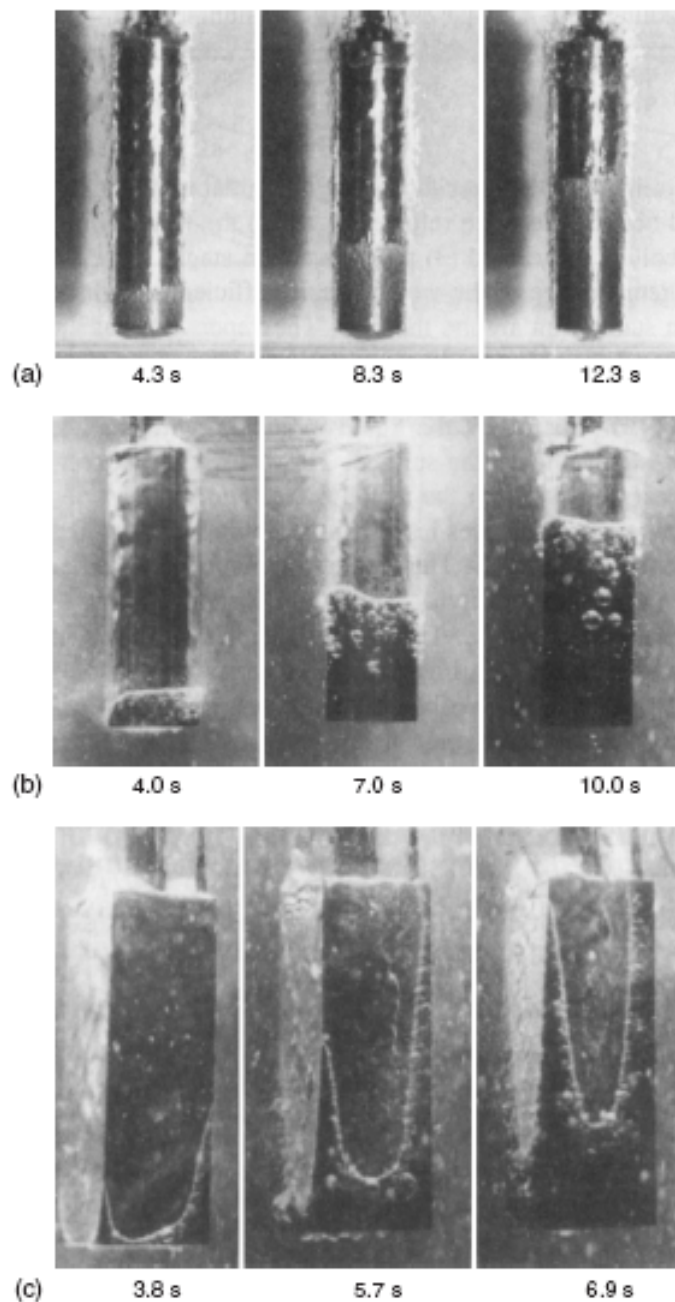


Slika 13. Pojava Leidenfrost-ovog fenomena u kapljevitim sredstvima za gašenje:

- a) Promjena temperature na površini obratka ovisno o fazama gašenja;
- b) Promjena brzine gašenja na površini obratka ovisno o temperaturi površine obratka.

Tijekom faze parnog omotača površinska je temperatura obratka toliko visoka da dolazi do isparavanja sredstva za gašenje i formiranja stabilnog omotača oko obratka (slika 14). Ovaj omotač djeluje kao izolator pa je tako brzina hlađenja za trajanja ove faze relativno mala.

Trajanje ponajviše ovisi o sastavu sredstva za gašenje i geometriji predmeta. Temperatura iznad koje dolazi do pojave stabilnog parnog omotača naziva se Leidenfrost-ova temperatura.



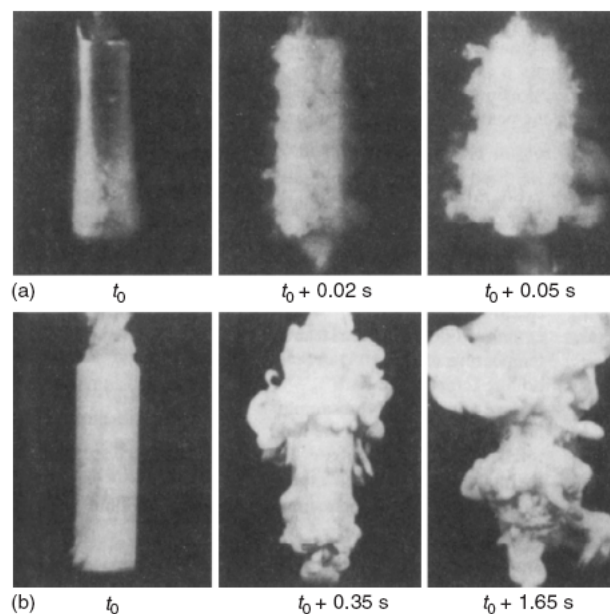
Slika 14. Proces kvašenja površine epruvete od CrNi čelika gašenog s 850°C u vodi i ulju [3]:

- a) cilindar (25-mm promjera x 100mm) u vodi pri 30°C brzine 0.3m/s;
- b) cilindar (25-mm promjera x 100mm) u ulju pri 60°C brzine 0.3m/s;
- c) prizmatični cilindar (15 x 15 x 45mm) u vodi pri 60°C bez prisilne konvekcije.

Kada se površinska temperatura snizi ispod Leidenfrost-ove temperature dolazi do probijanja parnog omotača i proces gašenja ulazi u drugu fazu, fazu mjehurastog vrenja. Pri kontaktu sredstva za gašenje s površinom dolazi do njegovog trenutnog isparivanja. Ono u obliku mjehurića napušta površinu obratka što uzrokuje snažnu konvekciju kojom se postiže velika brzina odvođenja topline tj. velika brzina hlađenja. Brzina hlađenja dostiže svoj maksimum, a kako temperatura obratka pada tako i mjehurasto vrenje postaje sve slabije te na kraju iščezava. Sada dolazi do direktnog kontakta fluida i površine obratka. To je faza konvekcije. Brzina prijenosa topline je mala, a određena je konvekcijskim prijenosom topline i viskoznošću sredstva za gašenje. Veliki utjecaj na brzinu hlađenja sada ima i stupanj miješanja. Slikom 14 prikazano je napredovanje ove faze na predmetima različite geometrije. Moguće je uočiti liniju koja dijeli mjesta pojave druge i treće faze, ta se linija naziva "front kvašenja".

Fenomen inverzne topivosti

Pri gašenju u vodenim otopinama polimera uz Leidenfrost-ov fenomen pojavljuje se i fenomen inverzne topivosti. Za ovaj je fenomen karakteristično stvaranje polimernog filma na površini uzorka koji osigurava jednolično raspadanje parnog omotača i na taj način smanjuje prijenos topline pri nižim temperaturama. Taj polimerni film može biti rezultat reakcije precipitacijom ili posljedica mjestimičnog isparavanja vode u dodiru s vrućim obratkom ovisno o strukturi polimera. Kad je omotač potpuno iščeznuo, prijenos topline u potpunosti se odvija konvekcijom.



Slika 15. Proces kvašenja površine cilindričnog uzorka gašenog u vodi s različitim dodacima[3]
a) CrNi čelični cilindar (25-mm promjera x 100mm) gašen u 5%-tnoj vodenoj otopini polimera pri 30°C bez prisilne konvekcije,
b) srebrni cilindar (15-mm promjera x 45mm) gašena u 10%-tnoj vodenoj otopini polimera s kemijskim dodacima pri 25°C bez prisilne konvekcije.

Utjecajni čimbenici na procese prijenosa topline pri gašenju

Na brzinu napredovanja fronta kvašenja i vremenski interval istovremene prisutnosti faze parnog omotača i mjehurastog vrenja moguće je utjecati promjenom fizičkih svojstava obratka i sredstva za gašenje. Radi se o sljedećim stavkama:

- vrsti sredstva za gašenje određenog njegovom temperaturom ključanja, viskoznošću, toplinskim kapacitetom i površinskom napetošću,
- dodacima sredstvu za gašenje i njihovoj koncentraciji,
- temperaturi i stupnju miješanja,
- toplinskoj karakteristici obratka i njegovom ponašanju prilikom transformacije faza,
- hrapavosti površine obratka i prisustvu površinskih slojeva,
- geometriji i polaznoj raspodjeli temperature obratka.

Utjecaj nekih od ovih čimbenika na koeficijent prijelaza topline (α), vrijeme početka kvašenja (t_s), vrijeme završetka kvašenja (t_f) te trajanje gašenja ($\Delta t_w = t_s - t_f$) prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Utjecaj nekih fizikalnih svojstava medija i obratka na karakteristične parametre kvašenja i koeficijent prijelaza topline pri gašenju uranjanjem [3]

Svojstva medija za gašenje	Početak , završetak gašenja	Trajanje gašenja	Koef. prijelaza topline
Vrsta sredstva za gašenje	↑↓	↑↓	↑↓
Dodaci sredstvu za gašenje	↑↓	↑↓	↑↓
Stupanj miješanja v (↑)	↓	↓	↑
Temperatura bazena T_b (↑)	↑	↑	↓
Svojstva obratka			
Toplinska difuznost a (↑)	↑	↑	↑
Promjer obratka (↑)	↑	↑	↑
Hrapavost površine (↑)	↓	↓	↑
Oksidiranoost površine (↑)	↓	↓	↓

3.2.2 Gašenje u vodi

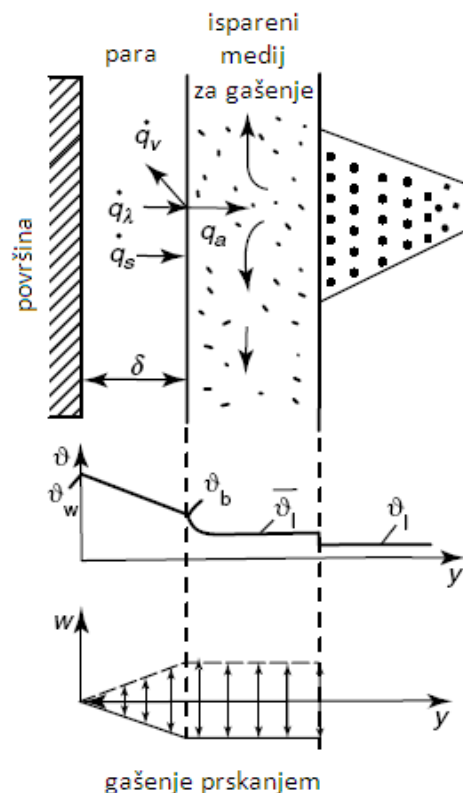
Gašenje u mirnoj ili cirkulirajućoj vodi

Voda je vjerojatno najkorišteniji medij za gašenje, a radi toplinskog kapaciteta i najučinkovitiji. Međutim, iznad temperature od oko 50°C učinkovitost vode kao sredstva za gašenje pada. Dolazi do stvaranja mjehurića pare na površini gašenog obratka koji djeluju poput izolatora. Da bi se to smanjilo treba voditi računa o dovoljnom miješanju fluida kako bi se u kontakt s površinom obratka uvijek dovodila hladnija voda. To je naročito važno kod šupljih obradaka gdje se voda teško dovodi u šupljine, provrte ili rupe, a gdje postoji realna opasnost pojave parnog omotača koja vodi k nastajanju pukotina. Kako bi se povećala učinkovitost gašenja koristi se gašenje uz intenzivno strujanje vode, gašenje prskanjem i gašenje u slanoj vodi. Za gašenje u vodi smanjenim intenzitetom hlađenja voda se ugrijava pa su u bazenu za gašenje potrebni izmjenjivači topline. Izmjenjivači topline također su nužni za hlađenje vode (i ostalih kapljevitih medija) u bazenu nakon gašenja.

Gašenje prskanjem vodom

Mlazovi fluida pod visokim tlakom putem mlaznica usmjereni su u cilju ostvarivanja lokalnog hlađenja na željene dijelove zagrijane površine obratka. Uz mogućnost lokalnog hlađenja, primarna je prednost gašenja prskanjem u odnosu na ono uranjanjem mogućnost kontrole prijenosa topline kroz površinu tijekom gašenja. To se ostvaruje kontrolom količine prskanja fluida, a što je moguće regulirati računalom. Međutim, radi iznimne osjetljivosti procesa gašenja promjenama prskanja potrebna je prilagodba mlaznica geometriji obratka.

Kao što je slučaj i kod gašenja uranjanjem, na površini obratka se trenutačno stvara parni omotač koji usporava hlađenje, dok je ono u fazi mjehurastog vrenja vrlo intenzivno. Sam početak procesa kvašenja i mehanizam prijenosa topline s čelika na fluid u fazi parnog omotača prikazani su slikom 16.



Slika 16. Raspored temperatura i brzine strujanja za gašenja prskanjem [3]

Kako je prijenos topline primarno određen rasporedom brzina unutar fluida, on ovisi o količini prskanog fluida. Na taj način ovisi i o gustoći prskanja koja zapravo predstavlja količinu fluida na površini metala u jedinici vremena po jedinici površine ($\text{m}^3/\text{s})/\text{m}^2$.

Dodavanjem zraka u mlaz vode utječe se na lokalnu raspodjelu gustoće prskanja, ali ne i na povećanje prijenosa topline. Očito je da vrijednosti koeficijenta prijelaza topline u fazi parnog omotača (α_{FB}) mogu, radi veće gustoće prskane vode, biti prilično veće od onih prilikom gašenja uranjanjem. Treba zamijetiti da se temperaturom fluida može utjecati na koeficijent prijelaza topline. Kod vode taj utjecaj raste porastom gustoće prskanja pri temperaturama iznad 20°C .

Slikom 17.a pokazana je promjena koeficijent totalnog prijelaza topline vode ovisno o temperaturi površine obratka i gustoći prskanja. Povećanjem gustoće prskanja povećava se prijenos topline kroz površinu i temperatura početka kvašenja. Pri fazi stabilnog parnog omotača koeficijent prijelaza topline ne ovisi o temperaturi površine, međutim, pri nižim se temperaturama uočava se njegoa značajna promjena.

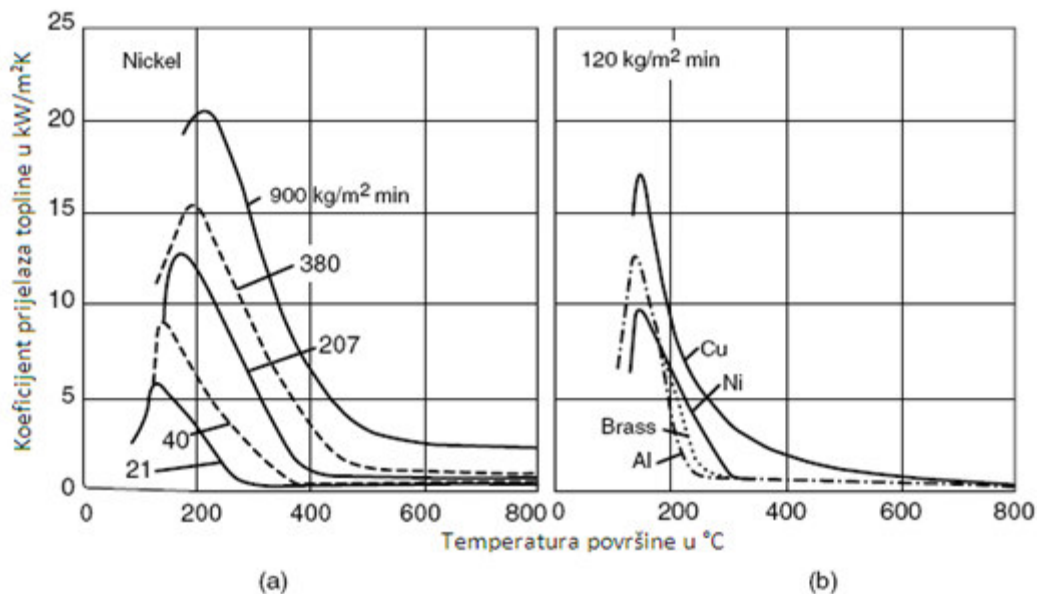
Slika 17.b pokazuje da koeficijent prijelaza topline ne ovisi samo o gustoći prskanja već i o toplinskom toku unutar obratka, a na taj način i o vrsti metala. Taj utjecaj opisan je koeficijentom toplinske penetracije b [3]:

$$b = (\lambda \rho C_p)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Maksimalni koeficijent prijelaza topline raste s koeficijentom toplinske penetracije (b) čija se vrijednost na slici 17.b mijenja prema tablici 5.

Tablica 5. Ovisnost koeficijenta toplinske penetracije (b) o vrsti materijala [3]

Materijal mjerne sonde	$b \text{ [kW s}^{\frac{1}{2}}\text{/(mK)]}$
nikal	14.3
mjed	21.3
aluminij	23.6
bakar	35.5

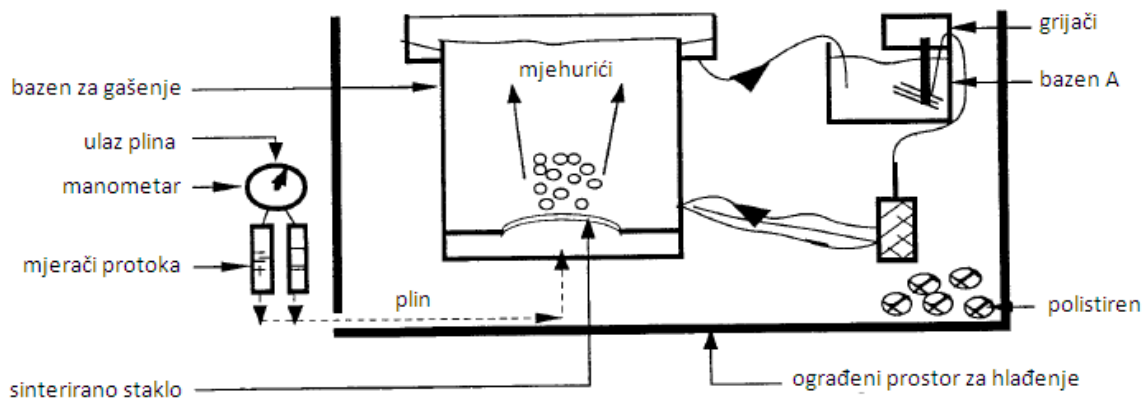


Slika 17. Koeficijent prijelaza topline kao funkcija temperature površine kod gašenja prskanjem vodom. (a) Utjecaj gustoće mlaza i (b) utjecaj kemijskog sastava obratka [3]

Gašenje smjesom vode i plina

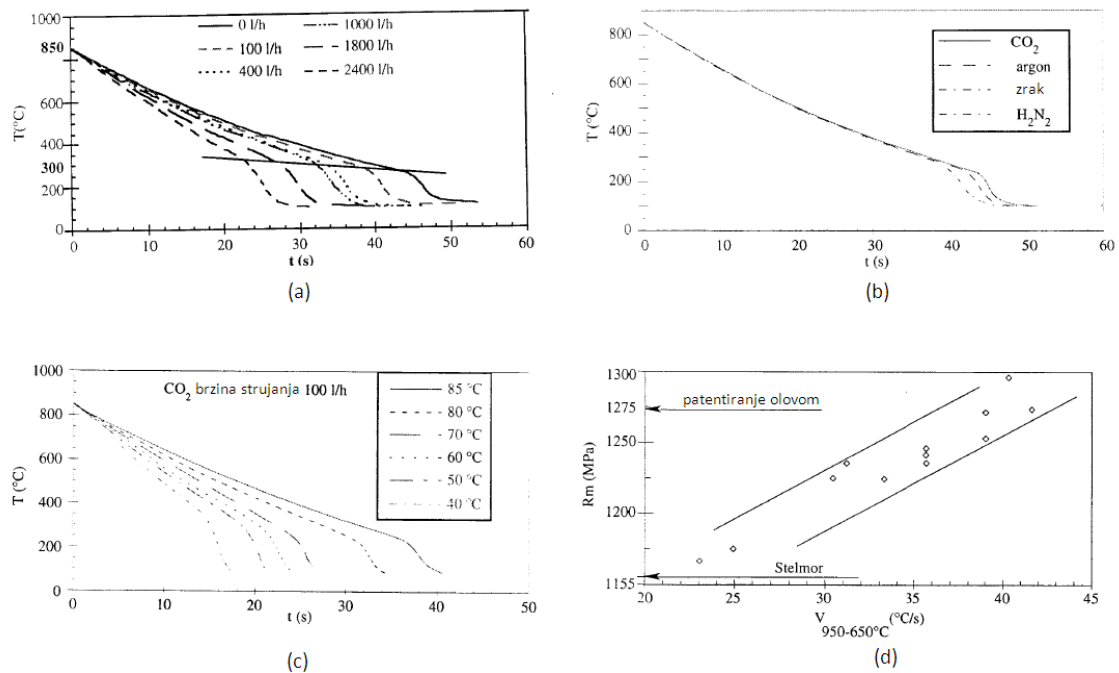
Ponekad je u toplinskoj obradi metalnih legura od velike koristi umjereno spustiti temperaturu u intervalu između 1000°C i 600°C . Zahvaljujući fazi parnog omotača, ta se vrsta hlađenja može provesti kod gašenja hlapivih fluida, npr. vode. Kako bi se stabilizirala spomenuta faza i ispod temperature ključanja (kod vode ispod 100°C) u parni se omotač u obliku plina dodaje sredstvo za stabilizaciju. Slikom 18 prikazan je eksperimentalni uređaj za provedbu stabilizacije parnog omotača.

Plin za stabilizaciju parnog omotača se ubrizgava kroz sinterirano staklo (membranu) na dnu uređaja. Pomoću srebrne sonde mjeri se intenzitet hlađenja različitih smjesa vode i plina. Varijacijom veličine mjehurića, vrste plina (zrak, ugljični dioksid, smjesa vodika i dušika) i temperature vode moguće je postići široki raspon krivulja hlađenja. Ovaj je postupak ispitan je i primijenjen za ugljične čelike [14].



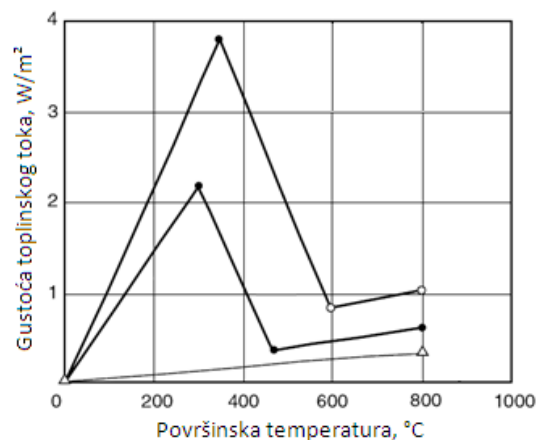
Slika 18. Eksperimentalni uređaj za gašenje smjesom vode i plina[14]

Najpopularniji postupak upravljanog gašenja čelične žice je "STELMOR-ov" postupak. Ako uzmemo u obzir trenutnu brzinu vučenja, postignut je limit u gašenju ugljičnih čelika s $0,8\%C$ metodom upuhivanja zraka. Mnoge su metode ispitivane u cilju povećanja brzine hlađenja uključujući i upotrebu hlapivih fluida umjesto upuhivanja zraka. Jedno od rješenja sastojalo se od upotrebe smjese vode i mjehurića zraka. Slikom 19 prikazane su krivulje hlađenja ovog sredstva.



Slika 19. Karakteristike gašenja smjesom vode i plina. (a) Razvoj karakteristika gašenja s udjelom zraka pri vodi od 90°C; (b) krivulje gašenja u ovisnosti o vrsti plina; (c) razvoj krivulja gašenja u ovisnosti o temperaturi vode pri strujanju plina CO₂ od 100l/h [14]

Pri prskanju smjese vode i zraka prijenos topline mijenja se s tlakom zraka i vode. Na slici 20 prikazan je odnos gustoće toplinskog toka i temperature površine za različite uvjete (zrak, promjena tlaka zraka bez tlaka vode, promjena tlaka vode pri maksimalnom tlaku zraka). Upravljački sustav tlaka vode i zraka osigurava kontinuiranu promjenu toplinskog toka kroz površinu prateći zadanu krivulju hlađenja.



- Δ ... Gašenje puhanjem suhim zrakom $P_{\text{zraka}} \neq \text{konst}$
- ... Gašenje smjesom vode i zraka $P_{\text{zraka}} \neq \text{konst}$, $P_{\text{vode}} = 0$
- ... Gašenje smjesom vode i zraka $P_{\text{zraka}} = P_{\text{max}}$, $P_{\text{vode}} \neq \text{konst}$

Slika 20. Dijagram gustoće toplinskog toka u ovisnosti o površinskoj temperaturi za različite, ali konstantne, tlakove vode i zraka [3]

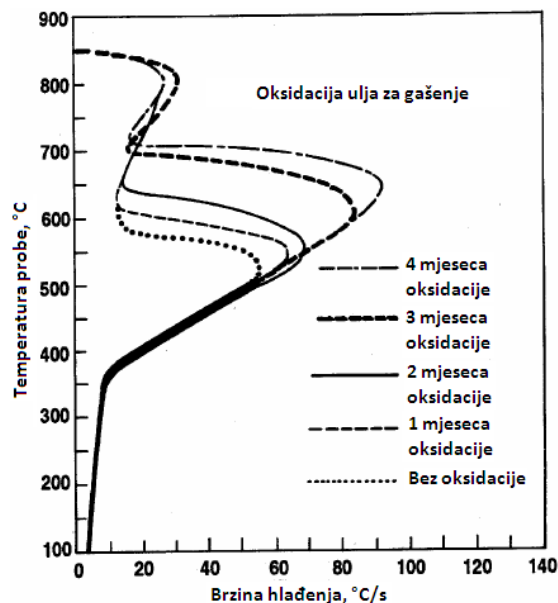
3.2.3 Gašenje u ulju

Gašenje u mirnom ili cirkulirajućem ulju

Gašenje u ulju značajno je sporije od onoga u vodi pa je zato pogodno za čelike s gornjim kritičnim brzinama gašenja $v_{kg} < 100^\circ\text{C}$. Kao sredstvo za gašenje koriste se mineralna ulja sa širokim rasponom indeksa viskoznosti. Tipična postrojenja za gašenje u ulju imaju i sustave za pripremu ulja uobičajenim zagrijavanjem na 50°C prije gašenja. Zagrijavanje je poželjno jer je pri sobnoj temperaturi cirkulacija i miješanje ulja teško, a ako se postupak gašenja odvija u hladnom ulju (engl. "slack quenching") postoji velika vjerojatnost pojave pukotina na obradcima i izbijanja požara u kupci. Kako bi se ulje ohladilo prolazi kroz izmjenjivač topline hlađen vodom. To je mjesto potrebno redovito nadzirati i pravilno održavati jer bi curenje vode u ulje za gašenje uzrokovalo jaka isparavanja koja predstavljaju rizik od požara. Curenje ulja u vodu izmjenjivača imalo bi za posljedicu stvaranje uljnog filma unutar izmjenjivača te na taj način drastično smanjenje učinkovitosti hlađenja. Treba paziti na odnos volumena i toplinskog kapaciteta postrojenja za gašenje u ulju te mase i oblika kaljenja. Šuplji obratci ulje izlažu mnogo većim temperaturama od punih, a i masa komada određuje količinu topline koja će se predati ulju. Pošto je plamtište ulja pri temperaturi oko 175°C , prevelik bi komad mogao prouzročiti požar.

Gašenjem u ulju se u odnosu na gašenje u vodi postižu manje dimenzijske deformacije i smanjuje se opasnost nastanka pukotina, a nelegirani čelici i čelici kaljivi u vodi postižu lošija mehanička svojstva jer nisu u potpunosti zakaljeni.

Potencijalni ekološki problem vezan uz gašenje u ulju pojavljuje u postupku popuštanja zbog dima koji nastaje zapaljenjem ulja zaostalog nakon gašenja. Hlapiva sredstva poput ulja mogu prouzročiti i produljenje faze parnog omotača te pomaknuti početak mjehurastog vrenja. Ta neujednačenost odvođenja topline s površine obratka može rezultirati neujednačenom tvrdoćom (lokalna područja smanjene tvrdoće) i neželjenom raspodjelom naprezanja koja vodi ka pojavi pukotina i deformacija.

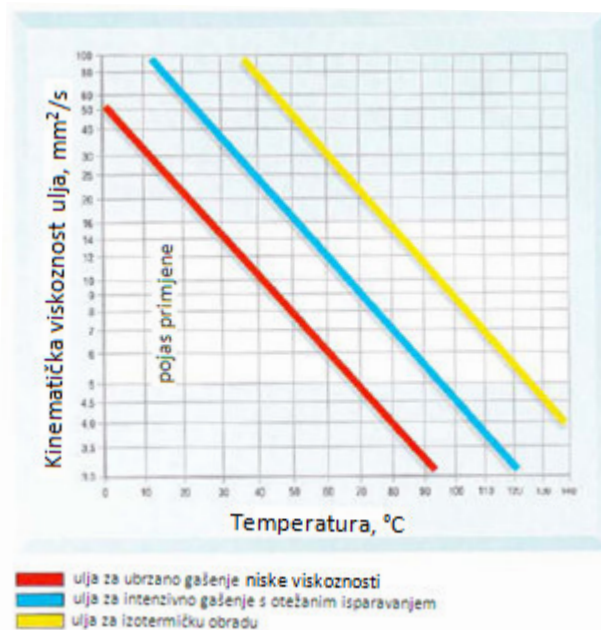


Slika 21. Utjecaj oksidacije ulja za gašenje na brzine gašenja [15]

Vrste ulja za gašenje:

- Prirodna ulja:
 - repićino,
 - suncokretovo,
 - laneno.
- Sintetska ulja:
 - svijetla ulja za gašenje,
 - ulja za intenzivno gašenje,
 - ulja za izotermičko gašenje,
 - biorazgradiva ulja,
 - lako-ispiriva ulja,
 - ulja za gašenje u vakuumu.

Na slici 22 prikazan je temperaturni interval nekoliko uobičajenih vrsta ulja za gašenje prema kriteriju što niže kinematičke viskoznosti.



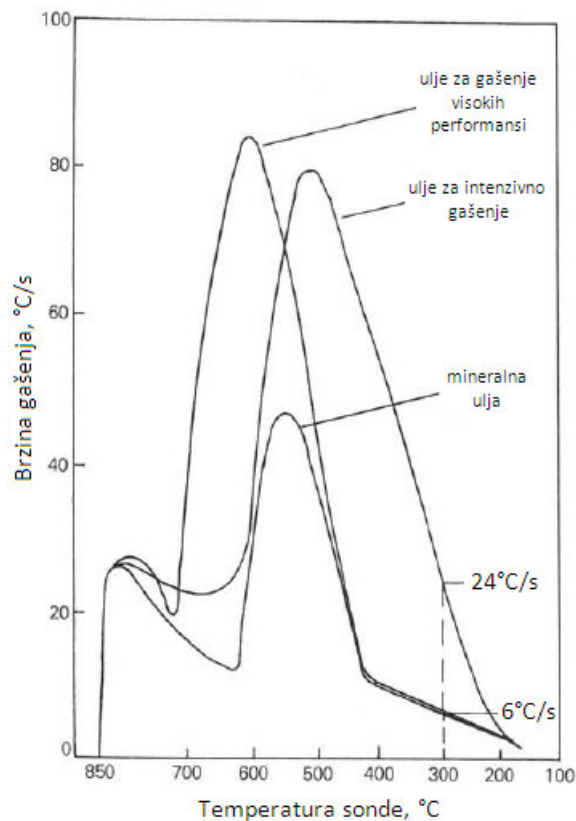
Slika 22. Temperature moguće primjene različitih vrsta ulja za gašenje [12]

Ulja za intenzivno gašenje imaju vrlo kratko trajanje faze parnog omotača i u tom su pogledu u prednosti pred većinom ostalih ulja za gašenje. Ovo je svojstvo važno zbog osiguravanja jednoličnog hlađenja čitave površine obratka čime se smanjuju zaostala naprezanja i deformacije.

Do nedavno su se za poboljšanje svojstava gašenja u ulju mogla koristiti samo ulja niske viskoznosti poput ulja za izotermičku obradu s poboljšanim svojstvima hlađenja. Ulja za ubrzano gašenje niskog viskoziteta prvenstveno se koriste kod kaljenja ugljičnih čelika i izotermičkog poboljšavanja legiranih čelika (npr. ulja komercijalnih naziva "ISOMAX", "FASTQUENCH"). Njihovom primjenom postiže se dobra prokaljenost čak i na velikim obradcima. Tipične primjene

ove vrste ulja su kod kaljenja vijaka i matica visoke vlačne čvrstoće, pločica, ručnog alata, te kod toplinskih obrada valjanih šipki i profila.

Ulja za intenzivno gašenje s otežanim isparivanjem su ulja specijalno razvijena za upotrebu u zabrtvljenim pećima za gašenje (npr. ulje "ISORAPID"). Svojstvo visoke otpornosti prema hlapljenju unutar peći stvara atmosferu bez ulja i osigurava brzo raspadanje parnog omotača. Na taj su način dijelovi gašeni u ovom ulju jednolično i intenzivno gašeni. Ova ulja također se koriste kod kontinuiranih peći gdje se velika količina, obično malih, dijelova istovremeno uranja u uljnu kupku pa treba onemogućiti stvaranje dugotrajnog parnog omotača.



Slika 23. Usporedba brzina gašenja mineralnog ulja za gašenje, konvencionalnog ulja za intenzivno gašenje i ulja za gašenje posebnih svojstava [16]

Ulja za izotermičku obradu (HOT QUENCHING OILS) spadaju u sintetska ulja za gašenje. Upotrebom prve generacije ovih ulja ostvarivala su se svojstva sporog hlađenja i slabe otpornosti oksidaciji pa je zato njihova primjena bila vrlo ograničena. Poboljšanjem u području brzine gašenja, kontrole deformacija i produljenja vijeka trajanja došlo se do značajno kvalitetnijih i primjenjivijih ulja za gašenje koja osiguravaju optimalnu tvrdoću i najniže deformacije. To se postiže vrlo kratkim trajanjem faze parnog omotača i malom brzinom gašenja za stvaranja martenzita (ulje "MARQUENCH 722" ili ulje "MARQUENCH 729"). Neke vrste ovih ulja (poput ulja "MARQUENCH 875" i "MARQUENCH 325") proizvedena su u cilju

postizanja maksimalnog mogućeg prokaljenja, dok neka pokazuju izuzetno dobra svojstva pri visokim temperaturama (npr. ulje "MARQUENCH 3500") [12].

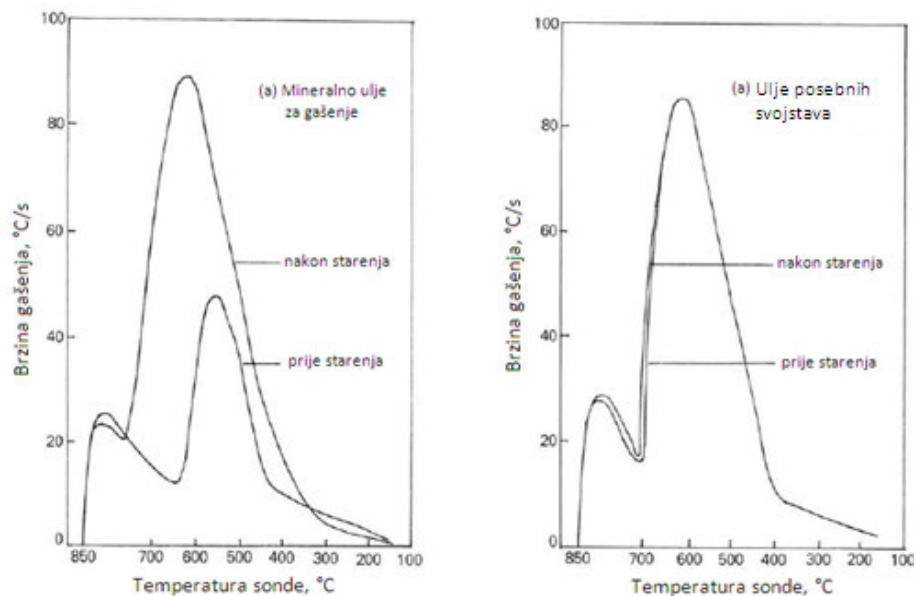
Ulja za gašenje u vakuumu sintetska su ulja za gašenje na koja se postavljaju sljedeći uvjeti:

- povišena otpornost na hlapljenje,
- mala apsorpcija plinova,
- brzo odplinjavanje,
- vrlo visok stupanj čistoće ulja.

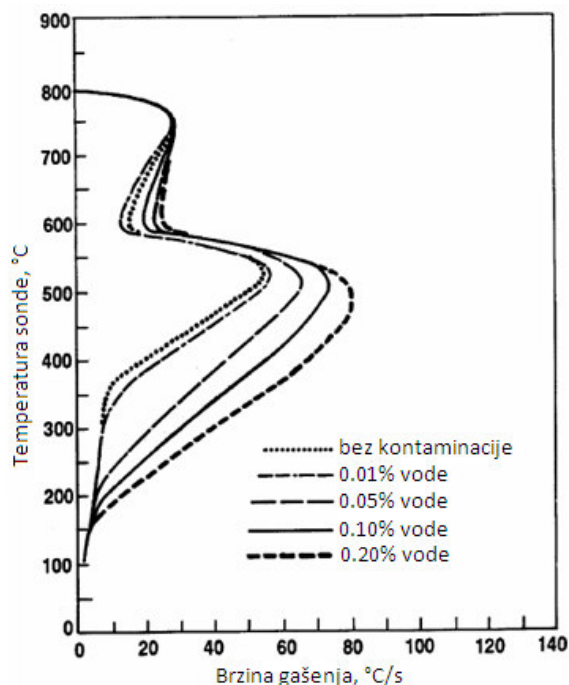
Ova je vrsta ulja razvijana u suradnji s proizvođačima vakuumskih peći. Neka ulja (npr. ulje "VACUQUENCH B 244") osiguravaju veliku brzinu hlađenja pa su pogodna za gašenje pougljičenih dijelova, gašenje u cilju postizanja što veće tvrdoće, itd. Druga (npr. ulje "VACUQUENCH 605") osiguravaju niska naprezanja i male deformacije, a upotrebljavaju se za gašenje čelika za ležajeve, alatnih čelika i brzoreznih čelika [12].

Svijetla ulja za gašenje (engl. "normal speed quenching oils") su ulja kod kojih brzina gašenja ovisi isključivo o viskoznosti. Kako im viskoznost raste, brzine hlađenja su sve manje (npr. ulje "ISODUR"). Ova ulja se koriste za otvrdnjavanje i popuštanje velikih komada legiranih čelika, gašenje šipki i otvrdnjavanje alatnog čelika [12].

Sva opisana ulja za gašenje podložna su promijeni svojstava tijekom upotrebe, tzv. "starenju ulja". Na slici 24 su prikazane krivulje hlađenja dvaju ulja (mineralnog ulja i ulja posebnih svojstava) na početku upotrebe (novo ulje) i nakon više mjeseci upotrebe. U ulje posebnih svojstava dodani su dodaci za usporenje starenja i degradacije, pa krivulja hlađenja ovog ulja ostaje gotovo nepromijenjena. Na slici 25 prikazan je utjecaj unošenja vode u svjetlo ulje za gašenje (npr. vlagom iz zraka). Prisutnost vode u ulju značajno mijenja krivulju gašenja.



Slika 24. Usporedba profila brzina gašenja (a) mineralnog ulja i (b) ulja posebnih svojstava prije i nakon starenja primjenom ispitivanja mjernom sondom *Wolfson Engineering* [16]



Slika 25. Utjecaj zagađenja vodom na svijetlo ulje za gašenje [15]

Lako-ispiriva ulja za gašenje sintetska su ulja koja sadržavaju specijalne površinski aktivne tvari (radikali, ili tenzidi) kako bi se osiguralo lako ispiranje uljnog sloja vodom ili lagano uklanjanje ostataka ulja narednim procesom. Tu spada npr. ulje "ISOMAX 166E" [12].

Biorazgradiva ulja (ulja bez mineralnih sastojaka) su ulja na bazi sintetičkih i/ili prirodnih sirovina. Uz izraženu "ekološki prihvatljiviji" etiketu neki od ovih proizvoda imaju izrazito visoku točku zapaljenja i otpornost hlapljenju, unatoč niskoj viskoznosti, veću od sredstava za gašenje baziranih na mineralnom ulju. Ova su ulja (npr. ulje "SYNTERM") pogodna za velike brzine hlađenja, veće od onih u uljima razvijenim na temelju mineralnih ulja. Jednostavno se uklanjaju vodom [12].

3.2.4 Gašenje u dva sredstva

Ova se tehnika gašenja koristi pri obradcima granično prevelikima za postrojenje za gašenje u ulju. Tada se komad prvo jedno kratko vrijeme (možda 2 do 3 minute) gasi u vodi, a zatim još u austenitnom stanju brzo prebacuje u bazen s uljem. Na taj se način učinkovito i sigurno smanjuje početna temperatura obratka, a zatim postupak dovršava gašenjem u ulju. Rizik prijenosa vode s obratkom, iz bazena s vodom u bazen s uljem, je zanemariv radi visoke temperature kaljenja, no, svakako bazeni vode i ulja moraju biti međusobno blizu kako bi cijeli postupak gašenja uspio. Ulja za intenzivno gašenje mogu u velikoj mjeri biti zamijenjena polimernim emulzijama.

Prednosti gašenja obradaka u dva sredstva jesu slijedeće:

1. smanjeni rizik izbijanja požara;
2. fleksibilnost u upotrebi – regulacijom koncentracije, temperature i stupnja miješanja moguće je postići širok interval brzina gašenja;
3. niža cijena – gledano prema jediničnom volumenu cijena polimera je viša od one ulja, ali s obzirom da se on razrjeđuje u vodi cijena dobivenog sredstva za gašenje je bitno manja;
4. čišći okoliš – čišća i sigurnija radna okolina s običnom vodenom parom bez štetnog dima iz ulja;
5. smanjeni radni troškovi – nepotrebno odmašćivanje komada za daljnju toplinsku obradu (popuštanje) i manje premije osiguranja radi smanjenog rizika izbijanja požara.

3.2.5 Gašenje u vodenim otopinama polimera

Kod ove vrste gašenja upotrebljavaju se otopine specijalnih polimernih sastojaka s vodom. Samim efektom gašenja može se upravljati izborom polimera i promjenom njegove koncentracije u vodenoj otopini. Općenito, gašenjem u vodenim otopinama polimera postiže se sporije gašenje od direktnog gašenja vodom, a brže od gašenja u ulju. Prekomjerno sredstvo za gašenje po potrebi se može i isprati s obratka prije popuštanja, no, u pravilu se pri popuštanju stvara malo dima, ponekad čak i ništa.

Velika se pažnja mora posvetiti pri gašenju šupljih dijelova s visokim udjelima ugljika ako nije moguće osigurati prostrujavanje medija za gašenje duž cijele površine provrta, naročito na samom početku gašenja. Miješanje fluida gibanjem obratka obično nije dovoljno radi pojave mjestimičnog intenzivnog gašenja vodom, u području provrta, koje vodi nastanku pukotina.

Kao i kod bazena za gašenje u ulju, potrebni su izmjenjivači topline radi hlađenja vodene polimerne otopine. Njeno razblaživanje vodom važno je samo u terminima održavanja potrebne koncentracije polimera, a ta se jednostavna operacija treba održavati redovito. Treba spomenuti da ne postoji opasnost od zapaljenja ovog medija za gašenje.

Vodena otopina polimera je kao vrsta sredstva za gašenje poželjna u toplinskim obradama u kojima čelik i/ili složenost obratka zahtijevaju gašenje slabijim intenzitetom od gašenja u vodi, a ipak većim od gašenja u ulju. Primjena vodenih otopina polimera također je nužna kod površinskog kaljenja kad se zbog opasnosti od požara ne smije upotrijebiti ulje za kaljenje (npr. u postupcima indukcijskog ili plamenog kaljenja).

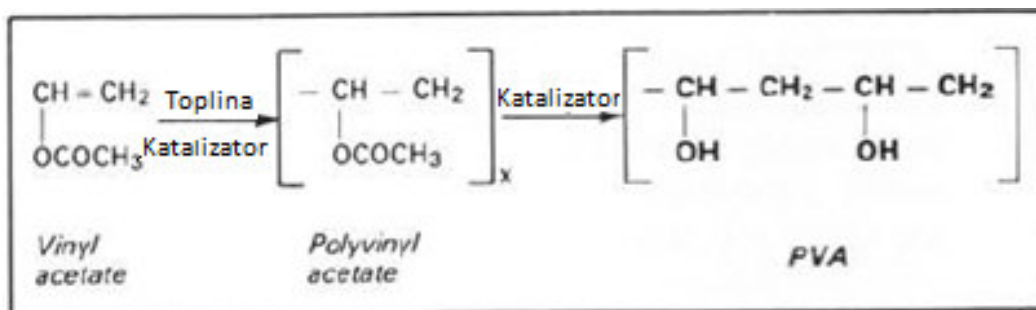
Potrebna koncentracija polimera u otopini ovisi o primjeni i preporukama proizvođača, a uobičajeno se kreće u rasponu od 15 do 20%. Koncentracija od 17% koristi se za gašenje vratila od legiranog čelika s udjelom ugljika do 0,45%. Neki izvođači toplinskih obrada za gašenje čelika, koji se uobičajeno gasi u vodi, koriste otopine s niskom koncentracijom polimera (oko 5%). Vodene otopine polimera uobičajeno se dijele prema vrsti polimera na slijedeće grupe (tablica 6):

- polivinil alkohola (en. "polyvinyl alcohols", PVA),
- polialikel glikola (en. "polyalkylene glycols", PAG),
- polivinil pirolidina (en. "polyvinylpyrrolidone", PVP),
- poliakrilata (en. "polyacrylates", PA).

Tablica 6. Osnovna fizikalna svojstva vodenih otopina polimera [17]

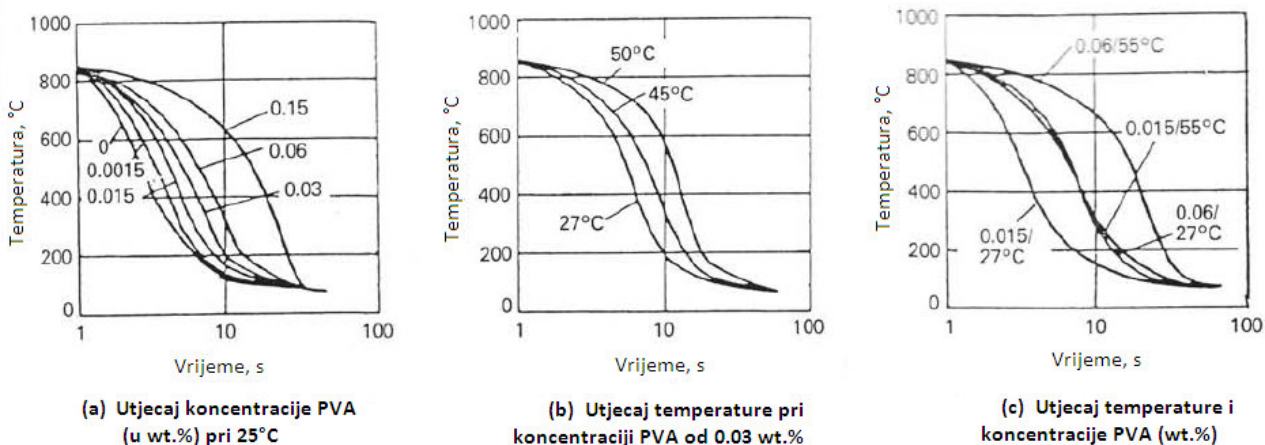
Vrsta polimera	PAG	PVP	PA
Kinematička viskoznost pri 40°C, mm²/s	430	75	600
Otopivost u vodi	Inverzna Topivost pri 74°C	Normalna	Normalna
Udjel čvrste tvari, wt%	60	10	23
Suhi talog	Viskozni fulid	Krhka krutina	Krhka krutina
Elektrolitička karakteristika	Neionična otopina	Neionična otopina	Anionski polielektrolit

Vodene otopine polivinil alkohola (vodene PVA otopine) se mogu svrstati u polihidrirane alkohole sa sekundarnih hidroksidnim grupama na naizmjeničnim atomima ugljika (slika 26).



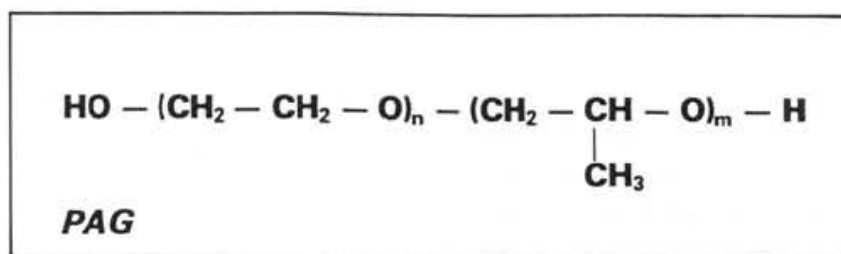
Slika 26. Shema sinteze vinil acetata i polivinil acetata u polimer PVA [18]

Za gašenje se koriste PVA u koncentracijama od 0,05% do 0,3%. Na slici su prikazane krivulje gašenja mjerne sonde (13mm promjer x 100mm) izmjerene termoparom smještenim u centar sonde. Iz slike 27 je vidljivo da se i malim promjenama koncentracije PVA dobivaju značajne promjene krivulja gašenja koje su pri koncentracijama manjim od 0,01% tek nešto drugačije od onih u čistoj vodi.



Slika 27. Krivulje gašenja mirujućih vodenih otopina polimera PVA u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi [18]

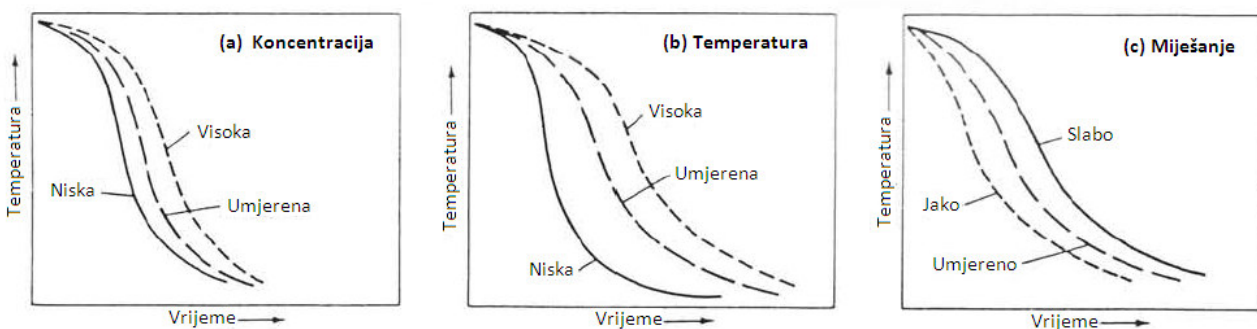
Vodene otopine polialil glikola (vodene PAG otopine) su neutralne ili neionske kapljevine dobivene nasumičnom polymerizacijom oksida etilena i propilena (slika 28).



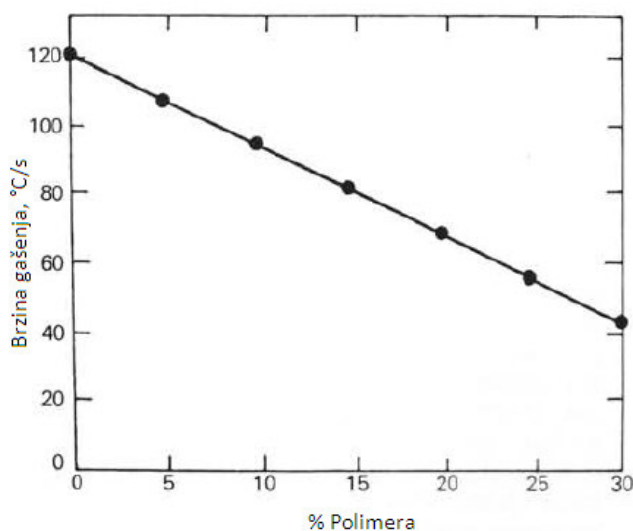
Slika 28. Molekularna struktura polimera PAG-a dobivena nasumičnom polymerizacijom oksida etilena i propilena [18]

Komercijalna PAG sredstva za gašenje sadrže brojne dodatke poput inhibitora, sredstava za sprječavanje pjenjenja i antibaktericidnih sredstava koja utječu na karakteristike hlađenja. Sadrže oko 2,5% natrij nitrata za sprječavanje korozije. Karakteristike kvašenja površine PAG sredstva za gašenje mogu se poboljšati dodavanjem vodotopivih alkohola, glikola ili glikol-etera s 2 do 7 atoma ugljika, ali upravljanje ovim višekomponentnim sustavom značajno postaje složenije. Na brzinu gašenja vodenih PAG otopina utječu sljedeći parametri (slika 29):

1. koncentracija sredstva za gašenje,
2. temperatura sredstva za gašenje,
3. stupanj miješanja.



Slika 29. Shematski prikaz utjecaja (a) koncentracije, (b) temperature i (c) miješanja na karakteristike gašenja vodenih PAG otopina [18]



Slika 30. Utjecaj koncentracije PAG otopina na maksimalnu brzinu gašenja (mjereno *Wolfson Engineering Group* testom sa sondom od austenitnog nehrđajućem čelika) [18]

Brzina gašenja također može biti upravljana tako da se ispune određeni zahtjevi jednostavnom promjenom koncentracije (slika 30). Evo nekih općih uputa [18]:

- Niske koncentracije do 5% poboljšavaju kvašenje površine komada i na taj način osiguravaju jednoličnije gašenje te preveniraju probleme pojave točaka sa smanjenom tvrdoćom, a koji su često povezivani s gašenjem u vodi;
- Otopine s koncentracijom od 10 do 20% postižu brzine gašenja usporedive s onima ulja za intenzivno gašenje pa su zato pogodne za primjene kod slabo prokaljivih čelika gdje su potrebna maksimalna mehanička svojstva;
- Otopine s koncentracijom od 20 do 30% nude brzine hlađenja pogodne za široki spektar dobro prokaljivih čelika i površinski kaljenih čelika.

Vodene PAG otopine za gašenje su manje osjetljive na sitne greške u koncentraciji polimera od vodenih PVA otopina. S porastom temperature vodene PAG otopine gube sposobnosti hlađenja (slika 29b). Pri temperaturi većoj od 50°C kod vode se javlja prolongirana faza parnog omotača koja može proizvesti parne mjehure koji pak mogu rezultirati nejednolikom površinskom tvrdoćom i neželjenim deformacijama, čak i nastankom pukotina. Upotrebom PAG sredstva za gašenje taj je problem riješen.

Problemi deformacija upotrebom ovog sredstva riješeni su i prilikom gašenja precipitacijski očvrnutih aluminijskih legura kod kojih je najkritičniji interval temperatura od 400 do 250°C pri kojem postoji najveća šansa za pojavu neželjenih precipitata ako se vrši presporo hlađenje. Time bi se smanjila korozijska otpornost i mehanička svojstva u smislu starenja.

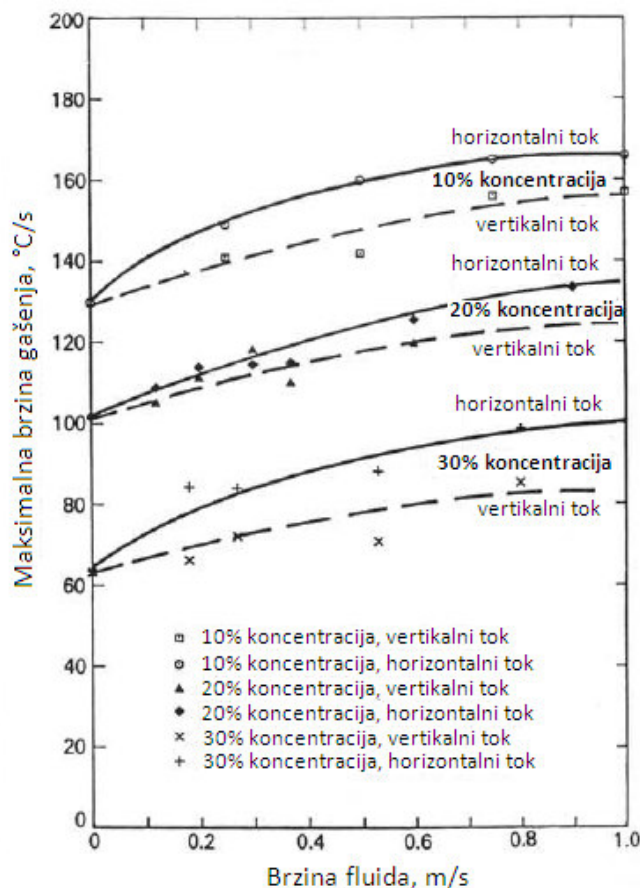
Praktična ispitivanja dokazuju da 11% PAG otopine iznad kritičnog temperaturnog pojasa daje slične brzine gašenja kao i voda na 25°C, ali sporije ispod 250°C, te na taj način smanjuje toplinska naprezanja i deformacije. U ostale prednosti korištenja ovog sredstva za trajanja toplinskih obrada aluminijskih legura spadaju veća sloboda konstruiranja radi mogućnosti kombiniranja i tankih i debelih dijelova te eliminacija skupih obrada nakon gašenja.

Također je otkriveno da je za obratke osjetljive na pukotine najbolje rješenje gašenje pri temperaturi kupke od 70°C, pri čemu treba paziti da temperatura kupke ne prijeđe temperaturu inverzne topivosti polimera.

Jedan od važnih faktora pri upotrebi vodenih PAG otopina je njihova stalna cirkulacija u bazenu za gašenje. Različiti stupnjevi miješanja osiguravaju fleksibilnost za gašenje dijelova različitih veličina, mase, geometrije, itd. Slikom 29c prikazano je da se s porastom stupnja miješanja krivulje hlađenja pomiču prema većim brzinama hlađenja.

Slika 31 prikazuje efekt brzine fluida na maksimalne brzine gašenja za vodene otopine s 10, 20 i 30% PAG-a i za vertikalni i za horizontalni tok uz površinu obratka. Maksimalna brzina gašenja raste s brzinom fluida, dok se trajanje stabilne faze parnog omotača smanjuje sve do iznenadne pojave mjehurastog vrenja. Horizontalni ili poprečni tok je učinkovitiji u uklanjanju stabilnog polimernog sloja i ubrzanja početka mjehurastog vrenja.

Rezultat miješanja su manji karakteristični mjehurići, te tanji i ravnomjerniji polimerni film. Općenito, slabo do umjereno miješanje smatra se presudnim za pojavljivanje adekvatnog polimera na vrućoj metalnoj površini te za osiguravanje jednoličnog prijenosa topline s vrućeg obratka na sredstvo za gašenje. Snažno miješanje može biti presudno za postizanje velikih brzina gašenja potrebnih kod slabo prokaljivih čelika kako bi se izbjegli neželjene mikrostrukturne pretvorbe.



Slika 31. Utjecaj brzine fluida na masimalnu brzinu gašenja PAG otopina različitih koncentracija pri 30°C, upotrebom i horizontalnog i vertikalnog toka u odnosu na osi mjerne sonde (Wolfson Engineering Group) [18]

Vodene otopine polivinil pirolidina (vodene PVP otopine)

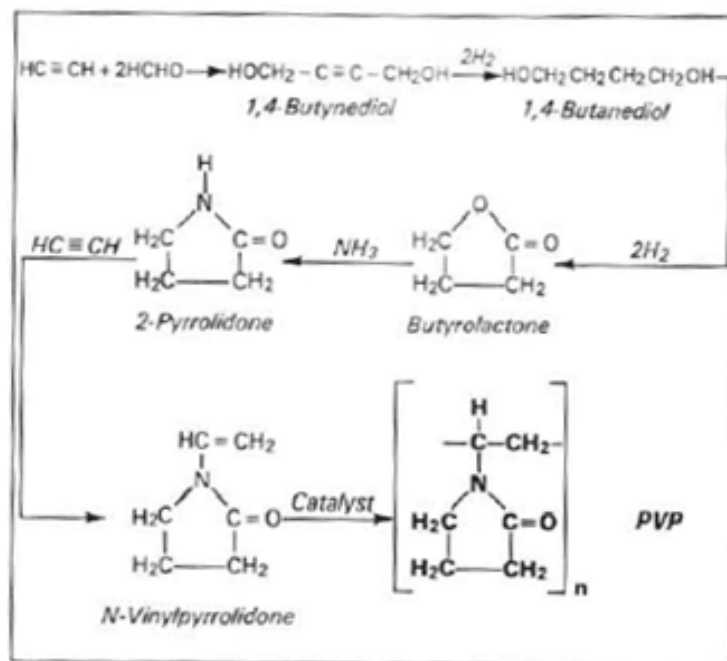
Polimer PVP je topiv u vodi uz kao koloidna otopina. Sinteza kojom se PVP dobiva iz osnovnih sirovina, acetilena, formaldehida, amonijaka i vodika prikazan je slikom 32.

Kao i kod drugih vodenih otopina polimera, koncentracija, temperatura kupke i stupanj miješanja utječu na krivulje hlađenja. Prednosti ovog sredstva u odnosu na češće korištene vodene PAG otopine su u kraćoj fazi parnog omotača i bržem odvođenju topline u fazi mjehurastog vrenja, uz sporiji prijenos topline u fazi konvekcije. Jednadžbom (5) je moguće predvidjeti brzinu gašenja vodenom PVP otopinom:

$$brzina\ gašenja = B_0 + (B_1 * koncentracija) + (B_2 * brzina) + (B_3 * temperatura\ sredstva) \quad (5)$$

gdje je predviđena brzina gašenja dana u °F/s, koncentracija u %, brzina u ft/min, a temperatura sredstva za gašenje u °F. Koeficijenti B_0 , B_1 , B_2 i B_3 izvedeni iz podataka ispitivanja gašenja za zadanu vrstu sredstva za gašenje, veličinu presjeka probe i temperaturu na krivulji gašenja.

Koeficijent B_0 označava konstantnu brzinu gašenja u vodi, a zavisen je od preostalih koeficijenata u jednačbi (5). Ovisno o B_0 , kako koncentracija raste brzina hlađenja pada i B_1 je negativna vrijednost. Kako brzina raste (ili veličina presjeka pada) raste i brzina hlađenja i B_2 je pozitivna vrijednost. Kako temperatura raste, brzina hlađenja pada i B_3 je negativna vrijednost.



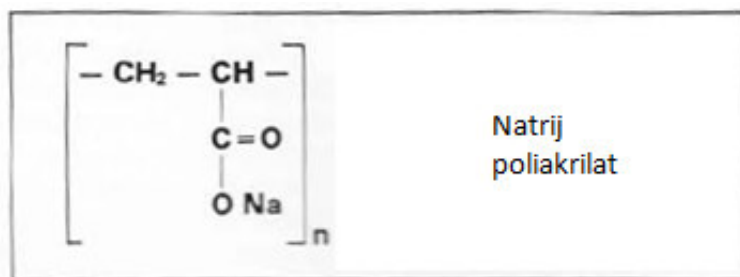
Slika 32. Šest koraka sinteze polimera PVP [18]

Pošto polimer PVP ne pokazuje rastvorivost u vodi, samo se male količine polimernog filma zadržavaju na gašenim dijelovima pri temperaturama sredstva za gašenje od 30°C do gotovo točke ključanja. Za gašenje se stoga može primijeniti širi interval temperatura.

Vodene otopine poliakrilata (vodene PA otopine)

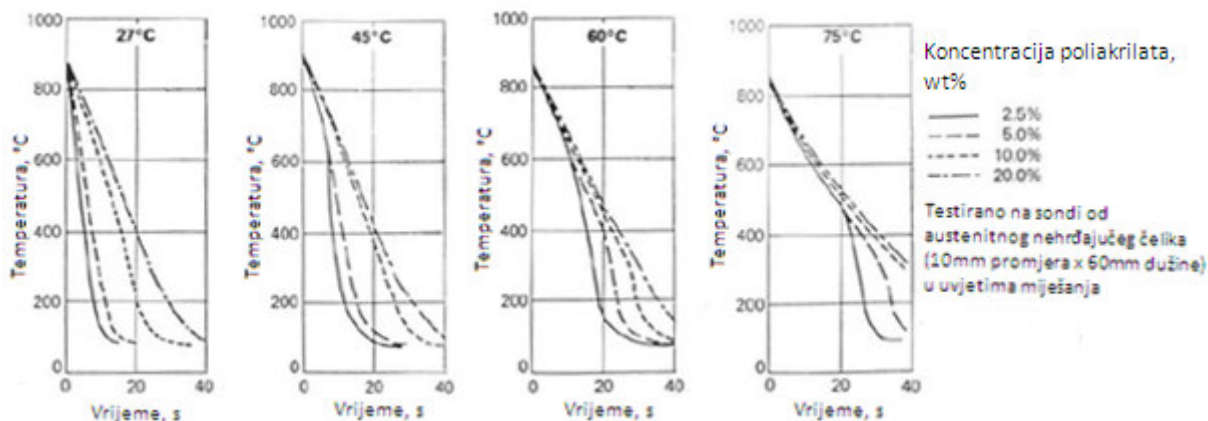
Ova se vrsta sredstva za gašenje temelji na natrij poliakrilatu čija je struktura prikazana slikom 33. Sinteza se vrši direktnom polimerizacijom natrij akrilata ili alkalnom hidrolizom natrij poliakrilatskih estera. U tom je slučaju, upotrebom lužnatih metalnih soli, polimer postaje topiv u vodi.

Proizvodi na bazi PA predstavljaju klasu sredstava za gašenje čija se struktura i svojstva značajno razlikuju od vodenih otopina PVA, PAG ili PVP. Za razliku od ostalih vrsta vodenih otopina polimera kao sredstva za gašenje koja su neutralna ili se ne mogu ionizirati, PA polimeri su negativno polarizirani. Polariziranost ne samo da osigurava topivost u vodi već se smatra da je ona uzrok drugačijem mehanizmu odvođenja topline povezanog s visokom viskoznošću polimernih otopina. Promjenom molekularne mase polimera dobiva se široki interval brzina gašenja, od brzog gašenja, kakvo se postiže vodom do sporijeg, kakvo se postiže u ulju.



Slika 33. Natrijev poliakrilat dobiven polimerizacijom natrijeva akrilata (ili hidrolizom poliaktilatskih estera) [18]

Intenzitet gašenja polimernih je sredstva za gašenje određen koncentracijom polimera, temperaturom kupke i stupnjem miješanja. Krivulje hlađenja vodenim PA otopinama mogu biti gotovo linearne, kao što je prikazano slikom 34. Prema nekim teorijama linearne su krivulje gašenja posljedica pojave stabilnog parnog omotača i jednoličnog odvođenja topline iz obratka. Ovo svojstvo vodene otopine PA čini pogodnim za ne-martenzitna hlađenja obradaka sklonih pukotinama pri kaljenju. U tu svrhu nije moguće primijeniti ostala polimerna sredstva za gašenje.



Slika 34. Krivulje gašenja PA sredstva za gašenje kao funkcija koncentracije i temperature [18]

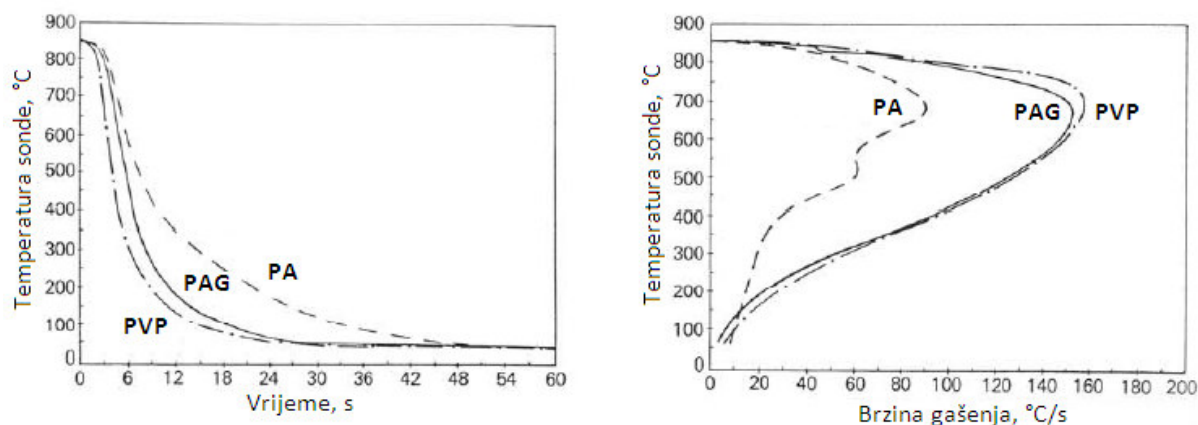
Mason i Griffin su opisali kako se vodene PA otopine mogu koristiti kao medij za provođenje postupka patentiranja šipki ili žice od visokougličnih čelika umjesto standardno korištenih olovnih ili slanih kupki na temperaturama od 510 do 565°C. Patentiranje je proces stvaranja finog lamelnog perlita veće tvrdoće od one postignute hlađenjem na zraku, te vrlo dobre sposobnosti vučenja šipki i žica. Gašenjem u 30 do 40% PA otopini pri 70°C postižu se svojstva malo lošija od onih postignutih kod patentiranja čelika u olovu. U odnosu na primjenu olovnih kupki patentiranje u vodenim PA otopinama je jeftinije, uz značajno smanjene gubitaka iznošenjem sredstva iz kupke i bez problema otrovnosti. Prvobitno proizvedene PA otopine bile su toplinski nestabilne, međutim, suvremeni PA polimeri uspješno se primjenjuju pri kritičnim

toplinskim postupcima poput kaljenja bešavnih cijevi, vratila i radilica od legiranog čelika. Naglasak je stavljen na sposobnost PA otopina za postizanje brzina hlađenja u temperaturnom području martenzitne pretvorbe, a koje su bliže onima pri svijetlim uljima za gašenje nego onima postignutim drugim vrstama polimernih sredstva za gašenje.

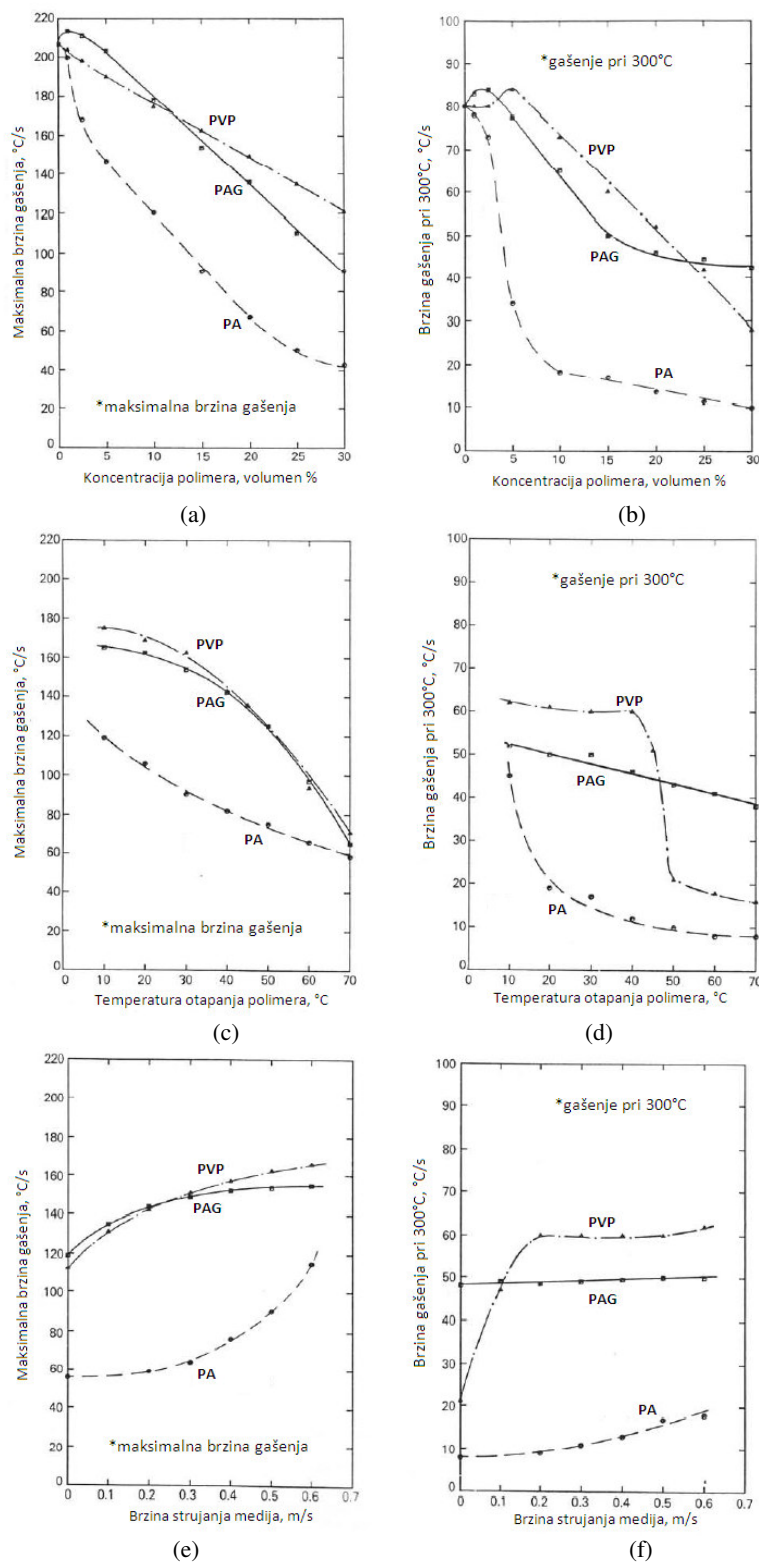
Kao i kod drugih polimernih sredstava za gašenje, miješanje je ključno za postizanje optimalnih svojstava. Općenito se preporučuje intenzivno miješanje tijekom gašenja čelika u cilju kaljenja, te minimalno miješanje pri gašenju kod precipitacijskog očvršćavanja.

Segerberg je pokazao da PA imaju malo niže gubitke iznošenja sredstva za gašenje iz kupke od PAG, polimernih otopina koje pak imaju manje gubitke iznošenja sredstva iz kupke od ulja za gašenje. Količina iznašanja sredstva za gašenje ovisi o vrsti polimera, koncentraciji i temperaturi, temperaturi površine obratka prilikom vađenja iz kupke te obliku i stanju površine obratka.

Kontrola koncentracije polimera u vodenoj otopini moguća je i upotrebom refraktometrije i mjerenjem viskoznosti. Mueller je opisao kako može doći do ionizacije natrija u vodenoj otopini zbog anionske prirode polimera, rezultirajući osjetljivošću na tvrde vode koje sadrže alkalne metale poput kalcija, magnezija ili željeza tvoreći promjene u mjerenjima viskoznosti i koncentracije, itd. Na slikama 35 i 36 prikazane su usporedbe i karakteristike svih opisanih polimernih sredstava za gašenje.



Slika 35. Gašenje u 15%-tnim vodenim otopinama polimera pri 30°C uz miješanje brzinom od 0.5m/s (tzv. "standardni uvjeti") [17]



Slika 36. Utjecajni čimbenici na najveću brzinu gašenja i brzinu gašenja pri temperaturi površine obratka 300°C vodnih otopina polimera PVP, PAG i PA [17]:

a,b) utjecaj koncentracije polimera u vodi;

c,d) utjecaj temperature otopine;

e,f) utjecaj brzine strujanja.

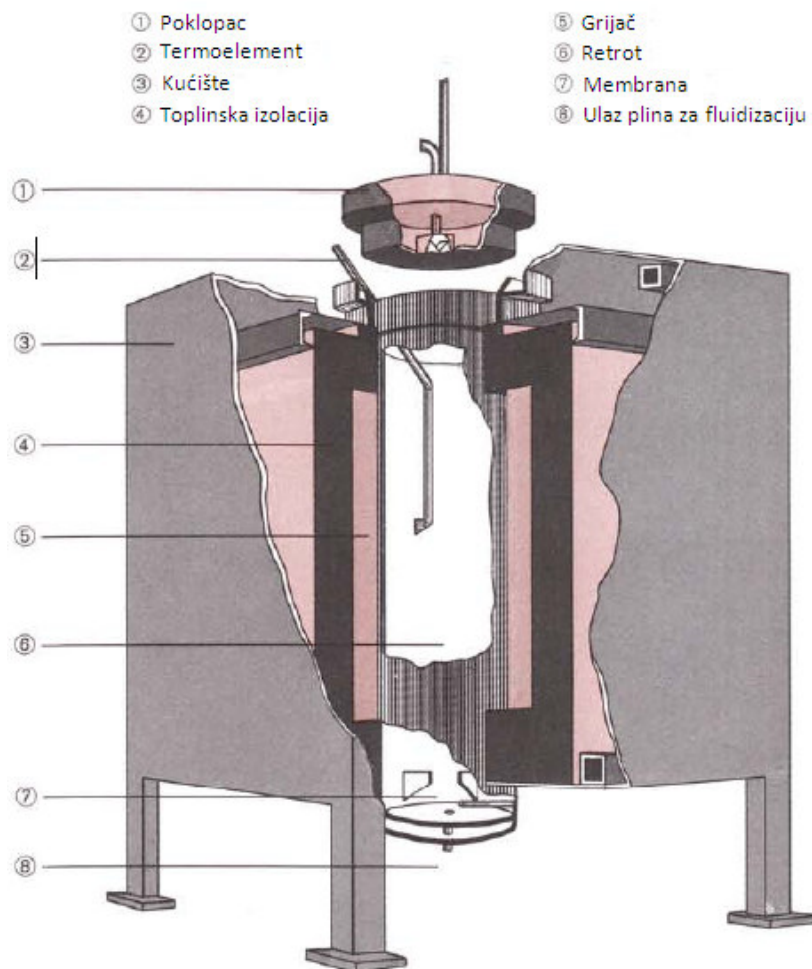
3.3 Gašenje u fluidiziranim kupkama

Glavne značajke fluidiziranih kupki su jednostavnost rada, jednolični temperaturni uvjeti po cijelom volumenu kupke, brzo zagrijavanje i odvođenje topline, te čista površina obratka nakon gašenja. Brzo zagrijavanje i jednolična temperatura osiguravaju odličnu kvalitetu toplinske obrade te vremenski kraći proces, a što za posljedicu ima i ekonomičnost postupka.

Kao fluidizirani medij se najčešće koristi aluminijev oksid (Al_2O_3). Može ga se koristiti od temperatura manjih od 0°C pa sve do 1300°C . Njegova visoka toplinska vodljivost osigurava kratka vremena zagrijavanja, jednoličnu raspodjelu temperature, i kratke radne cikluse.

Vrsta plina i temperatura određuju vrstu toplinske obrade, a ista se kupka može koristiti za različite toplinske procese samo promjenom postavki temperature i sastava radne atmosfere. Uzmemo li u obzir trošak kaljenja po jedinici težine, ova je te metoda isplativija od ostalih, s relativno brzim povratom investicijskih sredstava.

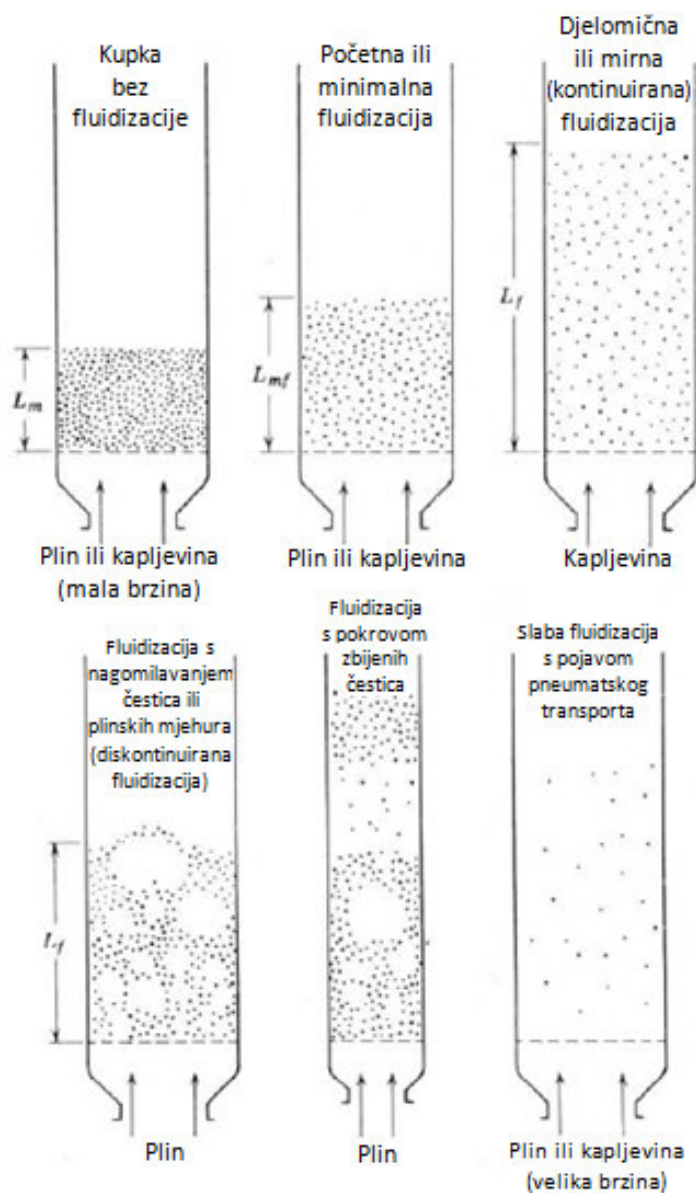
Slikom 37 prikazana je fluidizirana kupka za toplinsku obradu. Glavni elementi ove peći su retorta, grijana električnim grijačima ili plamenicima, i sustav za zagrijavanje. Peć je dobro izolirana kako bi se smanjio gubitak topline. Ove su peći dostupne u širokom rasponu veličina, a shodno tomu i pripadajućim nominalnim temperaturama.



Slika 37. Shematski prikaz fluidizirane kupke za toplinsku obradu [19]

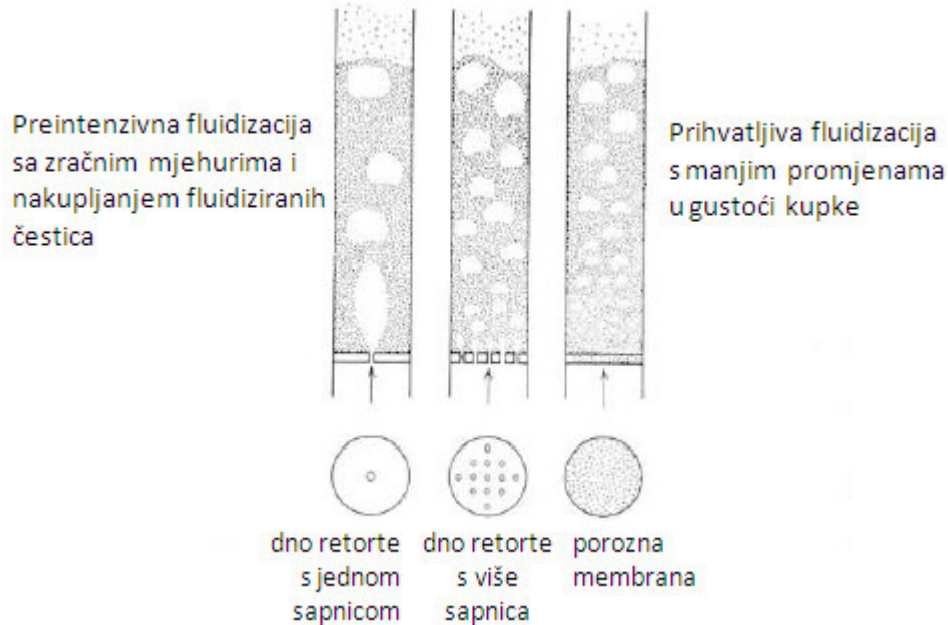
Fluidizacija nije nov proces, već je patentirana davne 1879 godine u Americi. Fluidizacija je stvaranje kupke od suhih, fino raspodijeljenih čestica (tipično aluminijski oksid) koje se ponašaju kao tekućina kada pojedine čestice postanu mikroskopski odvojene jedna od druge pomoću gibajućeg plina u kupci. Plinom fluidizirana kupka smatra se kupkom s čvrstim česticama, sve dok postoji jasno vidljiva površina kupke. Međutim, kod velikih brzina fluidizacije postiže se, gornja površina kupke nestaje i čestice kupke su strujom plina za fluidizaciju izbačene iz kupke, slično strujanju čestica pri pneumatskom transportu materijala.

Osnovni tipovi fluidiziranih kupki prikazani su slikom 38. Većina kupki za toplinsku obradu uobičajeno rade kao kupke s fluidizacijom s grumenastim ili slojevitim nagomilavanjem čestica .



Slika 38. Shematski prikaz tipova fluidizacije [28]

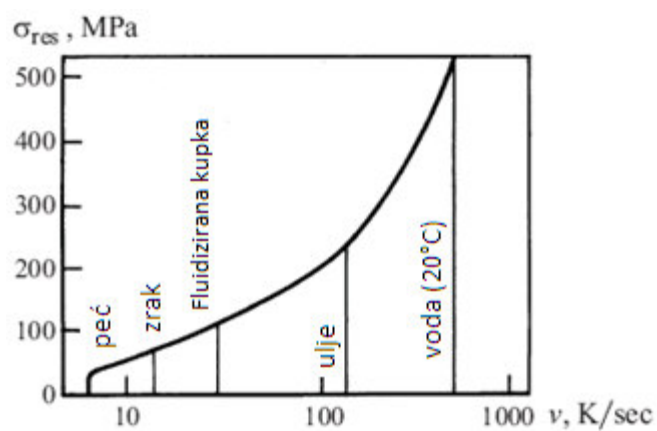
Iako svojstva krutine i fluida zasebno utječu na kvalitetu fluidizacije (npr. pojava glatke/mirne ili mjehuraste fluidizacije), mnogi čimbenici utječu na stupanj miješanja krutina, veličinu mjehurića i produženje heterogenosti u kupci. U ove čimbenike pripadaju oblik retorte, brzina i protok plina za fluidizaciju, vrsta plinskog razvodnika, konstrukcija unutrašnjosti kupke i primjena izmjenjivača topline [20].



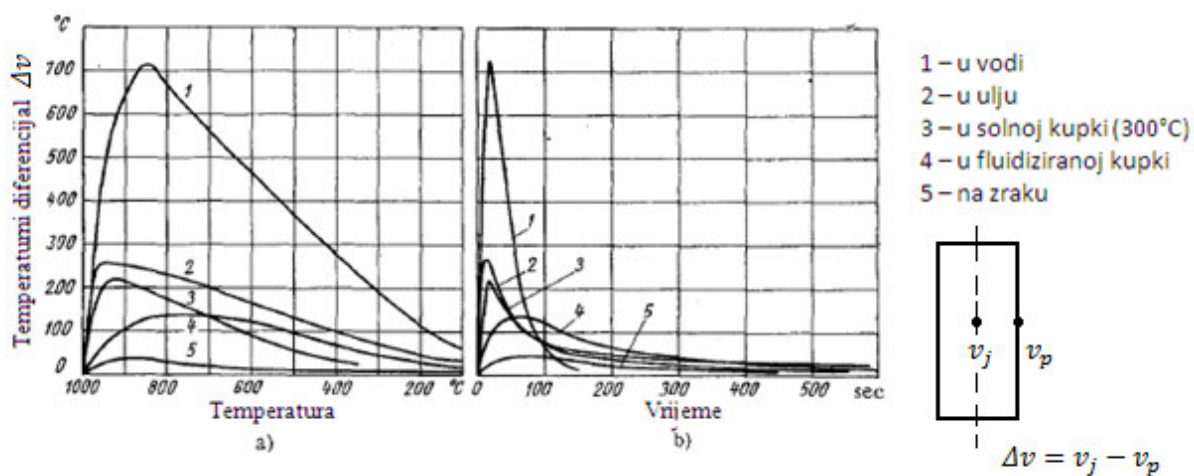
Slika 39. Utjecaj vrste membrane na kvalitetu fluidizacije [20]

Prednosti gašenja u fluidiziranim kupkama jesu slijedeće:

- (1) Visoki stupanj temperature jednoličnosti u svim presjecima fluidizirane kupke. Kontinuirana cirkulacija čestica uzrokuje kontinuirani pad temperature medija. Preciznost održavanja određene temperature je između 3 do 5°C;
- (2) Mogućnost glatke regulacije temperature hlađenog sloja u cijelom temperaturnom pojasu gašenja (od sobne temperature do maksimalnih radnih temperatura kupke);
- (3) Nepromjenjivost agregatnog stanja medija za gašenje u cijelom temperaturnom području gašenja;
- (4) Kapacitet gašenja fluidizirane kupke približno je jednak onomu ulja;
- (5) Temperaturni diferencijal kroz presjek dijelova gašenih u fluidiziranim kupkama i deformacija bitno su manji nego nakon gašenja u standardnim tekućim sredstvima za gašenje;
- (6) U fluidiziranim kupkama uspješno se mogu gasiti i visokolegirani alatni čelici.



Slika 40. Zaostala naprezanja u čeliku 40KhNM (epruveta promjera 50mm) kao funkcija brzine gašenja [21]



Slika 41. Temperaturni diferencijal kroz presjek uzorka (a) u ovisnosti o temperaturi u središtu uzorka, (b) u ovisnosti o vremenu gašenja uzorka [22]

3.4 Gašenje u stlačenim plinovima

Kod ove gašenja u plinovima hlađenje se odvija nastrujavanjem plina na površinu obratka. Gašenje u stlačenim plinovima se obično provodi kad su brzine hlađenja pri gašenju u mirnom zraku preniske za postizanje potrebne tvrdoće, a gašenjem u ulju nastaju prevelika zaostala naprezanja, deformacije ili postoji povećana opasnost pojave pukotina.

Glavna prednost gašenja u stlačenim plinovima prema tekućim sredstvima za gašenje je izražena jednoličnost gašenja kojom se postižu smanjena zaostala naprezanja i deformacije. Uz navedenu prednost, kod gašenja u plinovima nije potrebno parno odmašćivanje površine kao pri postupku gašenja u ulju, a eliminirani su i problemi odlaganja otpadnih tvari, te opasnost pojave požara.

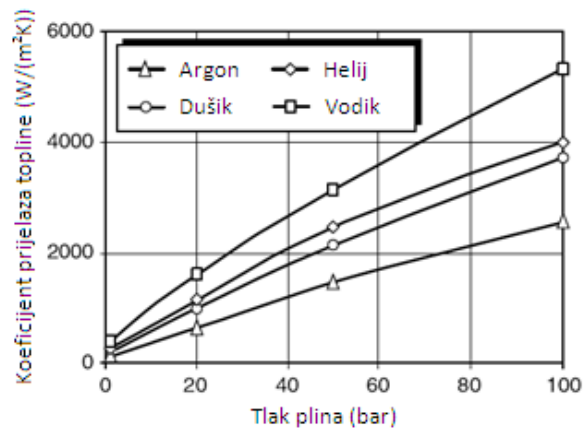
Najčešće korišteni plinovi kao sredstva za gašenje u vakuumskim pećima su argon, dušik, helij i u određenim slučajevima vodik. Fizikalna svojstva navedenih plinova prikazana su u tablici 7.

Tablica 7. Fizikalna svojstva plinova za gašenje: vodika, helija, dušika i argona [3]

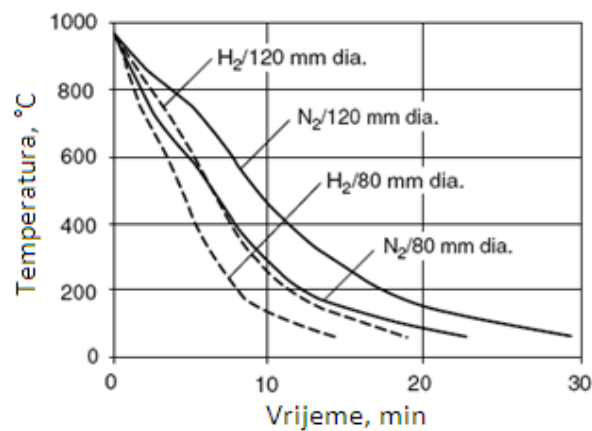
Svojstvo	Vodik	Helij	Dušik	Argon
Gustoća (kg/m ³)	0.303	-0.601	4.207	6.008
Specifična toplota (J/(kgK))	14.450	5.200	1.050	520
Toplinska provodnost (x10 ⁻⁴ W/(m K))	2.256	1.901	326	222
Dinamička viskoznost (x10 ⁻⁸ N s/m ²)	10.8	24.4	21.6	28.2

Vodik je eksplozivan i podložan razugličenju površine čelika iznad 1000°C. Helij je relativno skup i zato se koristi samo u zatvorenim postrojenjima gdje se može reciklirati. Argon je upotrebljiv pri relativno malim brzinama hlađenja. Dušik je danas najčešće korišteni plin u vakuumskim pećima. Tlak i dušika i argona ograničen je na otprilike 10⁶ Pa radi velikog otpora tečenju ovih plinova zbog relativno velike gustoće i dinamičke viskoznosti.

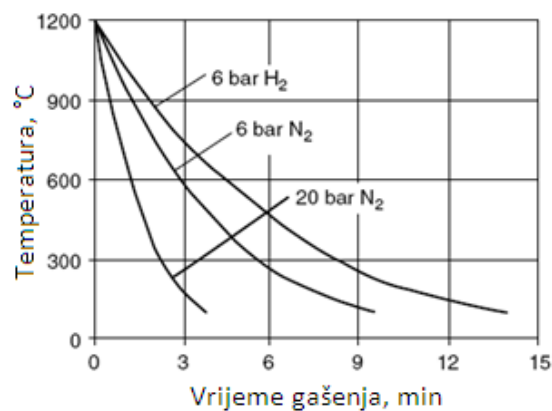
Slikom 42 prikazani su koeficijenti prijelaza topline postignuti s industrijski uobičajenim plinovima za gašenje. Najveći se prijelaz topline postiže s vodikom, zatim s helijem, dušikom te argonom. Vidljivo je da koeficijenti prijelaza topline rastu s tlakom plina. Koeficijent prijelaza topline izračunat je za cilindar temperature 200°C koji je radijalno gašen brzinom 20m/s. U praksi tlak plina varira između 1 i 10 bara za argon i dušik, te između 1 i 20 bara za helij i vodik. Pri tim su tlakovima koeficijenti prijelaza topline značajno manji od onih u sredstvima za gašenje u ulju. Povećanjem brzine protoka plina također raste i koeficijent prijenosa topline. Međusobne usporedbe pojedinih plinova pri gašenju standardiziranih uzoraka u standardiziranim uvjetima prikazane su na slikama 43, 44.



Slika 42. Koeficijent prijelaza toplote inertnog plina (vodik, helij, dušik i argon) kao funkcija tlaka plina, izračunato za slučaj cilindra s poprečnim strujanjem [3]



Slika 43. Krivulje gašenja u središtu EN 1.2080 čelika promjera 80mm i 120mm, duljine 200mm, gašenog u vodik i dušiku pri tlaku $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ [3]

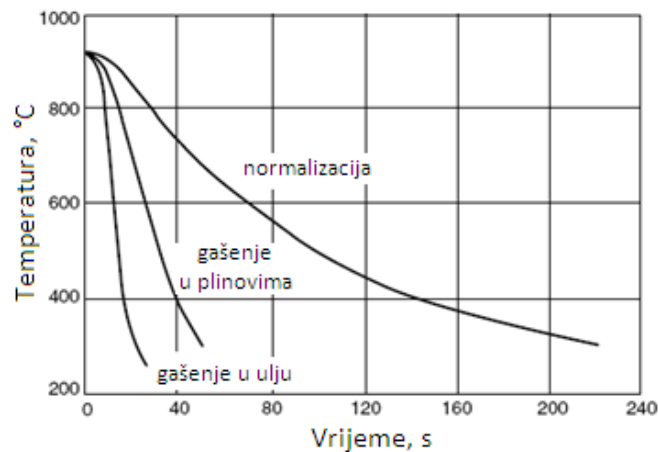


Slika 44. Utjecaj vrste plina, vodika i dušika, te tlaka vodika na krivulju gašenja tijekom gašenja serije cilindara (30mm promjer x 500mm) [3]

Sam postupak gašenja u plinu moguće je precizno regulirati izborom vrste, tlaka, brzine i temperature plina te tako osigurati jednoličnost prijenosa topline kroz površinu obratka i široki interval promjene mogućih brzina gašenja. Upotrebom inertnih plinova izbjegavaju se moguće kemijske reakcije s površinom čelika čime se eliminira potreba za bilo kakvim čišćenjem površina ili završnim obradama nakon gašenja.

Gašenje u stlačenim plinovima najčešće se provodi u vakuumskim pećima nakon austenitizacije pri čemu plinovi kroz mlaznice ili ventile i nastrujavaju na šaržu. Nakon apsorbaranja topline s obratka plin se prolaskom kroz vodom hlađene izmjenjivače topline hladi i spreman je za ponovnu upotrebu. Krivulje hlađenja koje se mogu postići ovom vrstom gašenja određene su vrstom, brzinom, tlakom i temperaturom plina kojim hladimo te stanjem površine, geometrijom i toplinskim svojstvima materijala obratka.

Na koeficijent prijelaza topline utječu toplinska vodljivost, specifična toplina, gustoća i dinamička viskoznost. Slikom 45 prikazano je da se najveći koeficijent prijelaza topline ostvaruje upotrebom vodika, zatim redom: helija, dušika te argona. Koeficijenti prijelaza topline direktno su proporcionalni s toplinskom vodljivošću i specifičnom topline navedenih plinova.



Slika 45. Krivulja hlađenja 4130 čelične cijevi (31.7mm promjera x 1.6mm) gašene u ulju, plinu i mirnom zraku (normalizacija) [3]

3.5 Intenzivno gašenje

Razvoj zaostalih naprezanja tijekom transformacije austenita u martenzit kod ove je vrste gašenja uzrokovan transformacijskom plastičnošću i promjenama u specifičnom volumenu materijala. Pri velikim brzinama gašenja temperatura površine gotovo trenutno pada na temperaturu kupke, dok još nema utjecaja na temperaturu jezgre. Gašenje uzrokuje skupljanje površinskog sloja i visoka vlačna naprezanja koja su uravnotežena naprezanjima iz jezgre. U početku martenzitne transformacije vlačna naprezanja rastu zajedno s gradijentom temperature. Rastuća temperatura stvaranja martenzita dovodi do ekspanzije površinskih slojeva. Ako prilikom martenzitne pretvorbe temperatura stvaranja martenzita prati veliku ekspanziju volumena, površinska će vlačna naprezanja biti značajno reducirana mijenjajući se u tlačna naprezanja.

Količina površinskih tlačnih naprezanja određuje da li će se martenzitna transformacija u jezgri pojaviti pod tlakom ili izazvati inverziju vlačnog naprezanja na površini tijekom daljnjeg hlađenja. Ako je povećanje volumena jezgre tijekom martenzitne pretvorbe znatno veće i ako je površinski sloj martenzita tvrd i krhak, može doći do pojave razaranja površinskog sloja radi inverzije naprezanja. Stoga, stvaranje martenzita u jezgri mora zaostajati da bi se osigurala površinska tlačna naprezanja. Kako bi se to postiglo, intenzivno se gašenje prekida sa stvaranjem maksimalnih površinskih tlačnih naprezanja, a tada se izvodi izotermičko gašenje na temperaturi približno jednakoj onoj početku formiranja martenzita. Time se postiže kašnjenje hlađenja u jezgri, i usporavanje formiranja martenzita, a čiji su rezultat visoka površinska tlačna naprezanja. Intenzivno gašenje se dovršava prilikom postizanja optimalne dubine zakaljenog površinskog sloja.

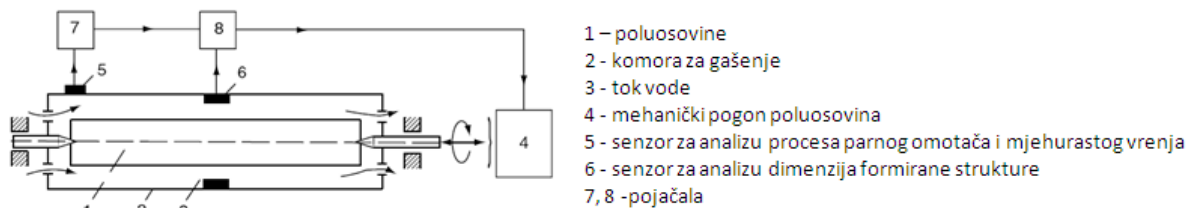
Druga metoda minimizacije stvaranja pukotina tijekom gašenja je osiguranje plastičnosti materijala koja će se pojaviti ako u gašenom austenitu može nastat manje od 30% novog martenzita. Uobičajeno se intenzivno gašenje pojavljuje sve dok se površinska temperatura obratka održavana na vrijednost kod kojeg ne može nastati više od 30% martenzita iz pothlađenog austenita. Tada se proces intenzivnog gašenja prekida, a obradak se hladi na zraku sve do izjednačenja temperature po presjeku. Novostvoreni martenzit u površinskoj zoni je samopopušten i bez nastanka pukotina. Nakon toga se primjenjuje intenzivno gašenje do sobne temperature kako bi se preostali austenit transformirao u martenzit. Povećanje hlađenja unutar raspona stvaranja martenzita poboljšava plastičnu karakteristiku materijala i povećava svojstva čvrstoće. Prednost ove vrste gašenja je u stvaranju visokih zaostalih površinskih tlačnih naprezanja, smanjivanju vjerojatnosti nastajanja pukotina s odgovarajućim poboljšanjem vrijednosti tvrdoće i čvrstoće. Moguće je postići mikrostrukturu 100% martenzita na površini i maksimalnu dubinu tvrdoće za dani čelik. Zato se, za razliku od skupljeg legiranog, može koristiti jeftiniji nelegirani čelik.

Opisanim procesom intenzivnog gašenja postižu se minimalne deformacije i ujednačena mehanička svojstva. Nadalje, dokazano je da se životni vijek dijelova podvrgnutih cikličkim opterećenjima može povećati i za približno jedan red veličine.

Prednosti intenzivnog gašenja jesu slijedeće [23]:

- povećanje debljine sloja povišene tvrdoće,
- minimizacija površinskih pukotina,
- minimizacija deformacija,
- postižu se ista ili bolja metalurška svojstva kod niskolegiranih čelika što rezultira i značajnoj uštedi materijala,
- postiže se optimalna kombinacija visokih tlačnih površinskih naprezanja, visoka čvrstoća, gašeni sloj optimalne dubine otporan trošenju i relativno meka, ali prikladno očvrsnuta jezgra kojom se osigurava dugovječnost komada,
- potpuna eliminacija ili značajno smanjenje trajanja ciklusa pougljičavanja,
- korištenje jeftinijeg, ekološki prihvatljivijeg sredstva za gašenje (obično voda pod tlakom) umjesto skupih i opasnih ulja, što rezultira znatnom uštedom u procesu toplinske obrade i u pogledu zbrinjavanja otpada, zatim, čistim planetom, čistim dijelovima, nižim troškovima osiguranja, boljom radnom okolinom, itd.
- postiže se veća proizvodnost radi mnogo većih brzina gašenja.

Za provedbu intenzivnog gašenja potrebna su prikladna postrojenja i sredstva za gašenje u koja ulaze vodeni mlaz pod tlakom, voda s dodatkom raznih aditiva te tekući dušik. Slikom 46 prikazana je komora za intenzivno gašenje automobilskih poluosovina upotrebom vode pod tlakom.



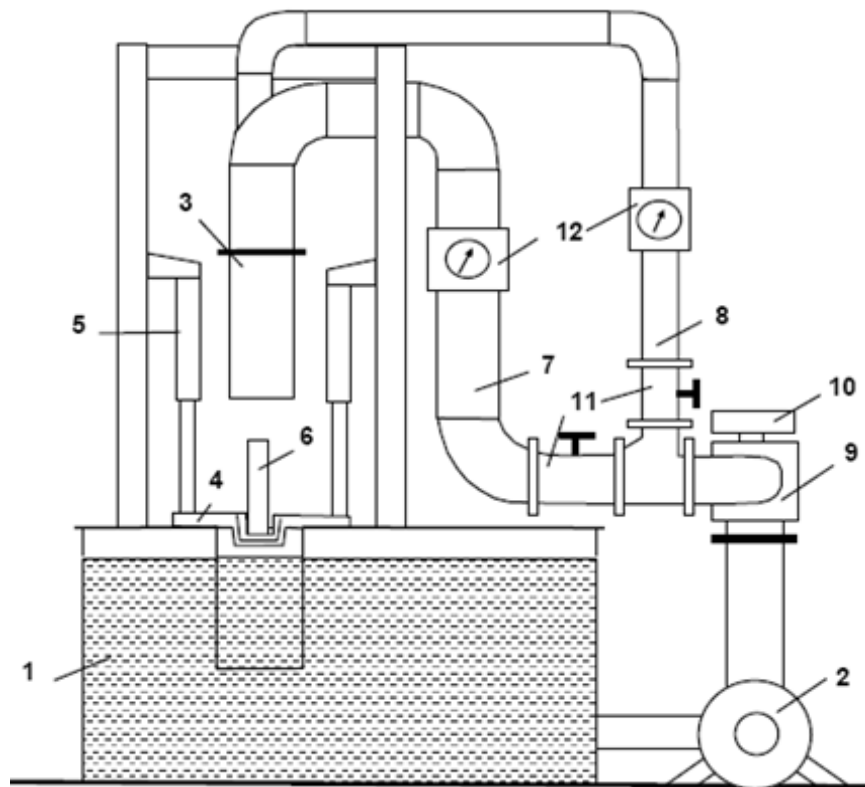
Slika 46. Komora za intenzivno gašenje poluosovina u mlazu vode pod tlakom [3]

Dobava vode za komoru te punjenje i pražnjenje osovina nadzirani su preko dva senzora. Prvi (označen s 5) analizira proces gašenja pri fazi parnog omotača te fazi mjehurastog vrenja, dok drugi (označen s 6) opisuje transformaciju austenita u martenzit promjenom feromagnetskog stanja materijala.

Metode intenzivnog gašenja nude mnoge mogućnosti uspješnog hlađenja dijelova s optimalnim svojstvima naprezanja i produljenim vijekom trajanja. Međutim, preduvjet za korištenje ove tehnologije je razvoj prikladne opreme za gašenje koja omogućava preciznu regulaciju radnih parametara gašenja.

Jedna se metoda intenzivnog gašenja koristi za postizanje maksimalnih tlačnih naprezanja na površini gdje senzor 6 otkriva specifičnu promjenu magnetskih svojstava uslijed fazne pretvorbe austenita u martenzit. U ovom je slučaju senzor 5 korišten za minimizaciju trajanja faze parnog omotača regulacijom brzine nastrujavanja vode.

U praktičnoj primjeni koristi se i druga metoda kod koje senzor 5 indicira početak i završetak faze mjehurastog vrenja, dok senzor 6 nadzire tlak vode i utvrđuje kraj intenzivnog gašenja tako da ne dođe do stvaranja više od 30% martenzita.



- 1 – bazen s vodom
- 2 – visokotlačna pumpa
- 3 – mlaznica
- 4 – stol sa steznom glavom za prihvat obratka
- 5 – pneumatski cilindri (4 komada)
- 6 – obradak
- 7 – glavna cijev prema obratku
- 8 – sekundarna cijev prema obratku
- 9 – trograni automatski ventil
- 10 – povratni vod
- 11 – ventili za zatvaranje
- 12 – mjeraci protoka

Slika 47. Shematski prikaz sustava za intenzivno gašenje [24]

Pumpa tjera vodu kroz trograni ventil preko povratnog voda nazad u spremnik. Stol sa steznom glavom za prihvat obratka u donjem je položaju. Vrući je obradak učvršćen u okomitom položaju. Stol se, pomoću pneumatskih cilindara, pomiče u gornji stacionarni položaj. Sada je sustav zabrtvljen, a obradak zatvoren i spreman za gašenje. Trograni ventil preklapa vodeni tok u

cjevovod prema obratku i počinje gašenje. Nakon završetka procesa trograni ventil prebacuje natrag prema povratnom vodu, a pneumatski cilindri stol za prihvat obratka vraćaju u početni, donji položaj. Treba zamijetiti da vodeni tok nakon prolaska trogranog ventila može biti odvajan u dva smjera kontrolirana preko ventila za zatvaranje i mjerača protoka. Razlog tomu je potrebna kontrola "ID" površine i "OD" površine kod gašenja ležajnih prstena.



Slika 48. Industrijsko postrojenje za postupak intenzivnog gašenja [25]

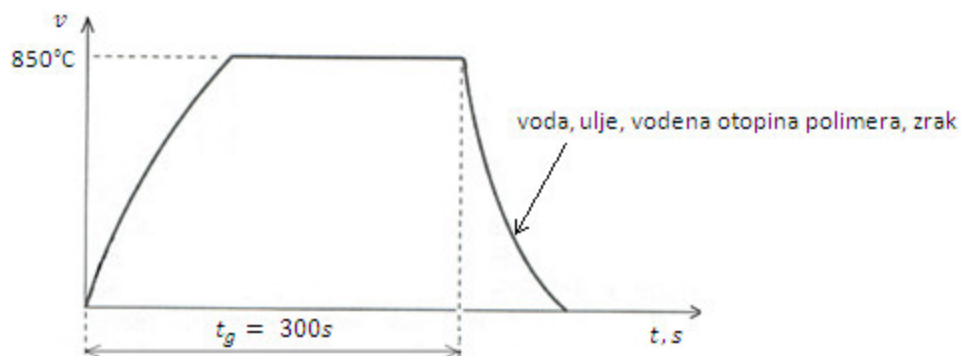
EKSPERIMENTALNI DIO

4. ISPITIVANJA KRIVULJA HLAĐENJA INDUSTRIJSKIH SREDSTAVA ZA GAŠENJE

4.1 Metode ispitivanja i analize krivulja hlađenja

Normom ISO 9950 propisana je potrebna oprema i uvjeti ispitivanja krivulja hlađenja sredstava za gašenje. Norma propisuje laboratorijska ispitivanja upotrebom probe od legure nikla u mirnim sredstvima za gašenje. Normom je opisan princip snimanja krivulja hlađenja (slika 49), propisana je konstrukcija probe (slika 50), karakteristike mjerne opreme te karakteristike ulja za njenu kalibraciju.

Cilindrična proba od legure nikla, s termoparom u osi simetrije, u peći se zagrijava na temperaturu 850°C , a zatim se prebacuje u posudu s 2 litre sredstva za gašenje. Promjena temperature u središtu probe bilježi se kao funkcija vremena. Brzina gašenja može biti bilježena istovremeno ili se odrediti naknadno.

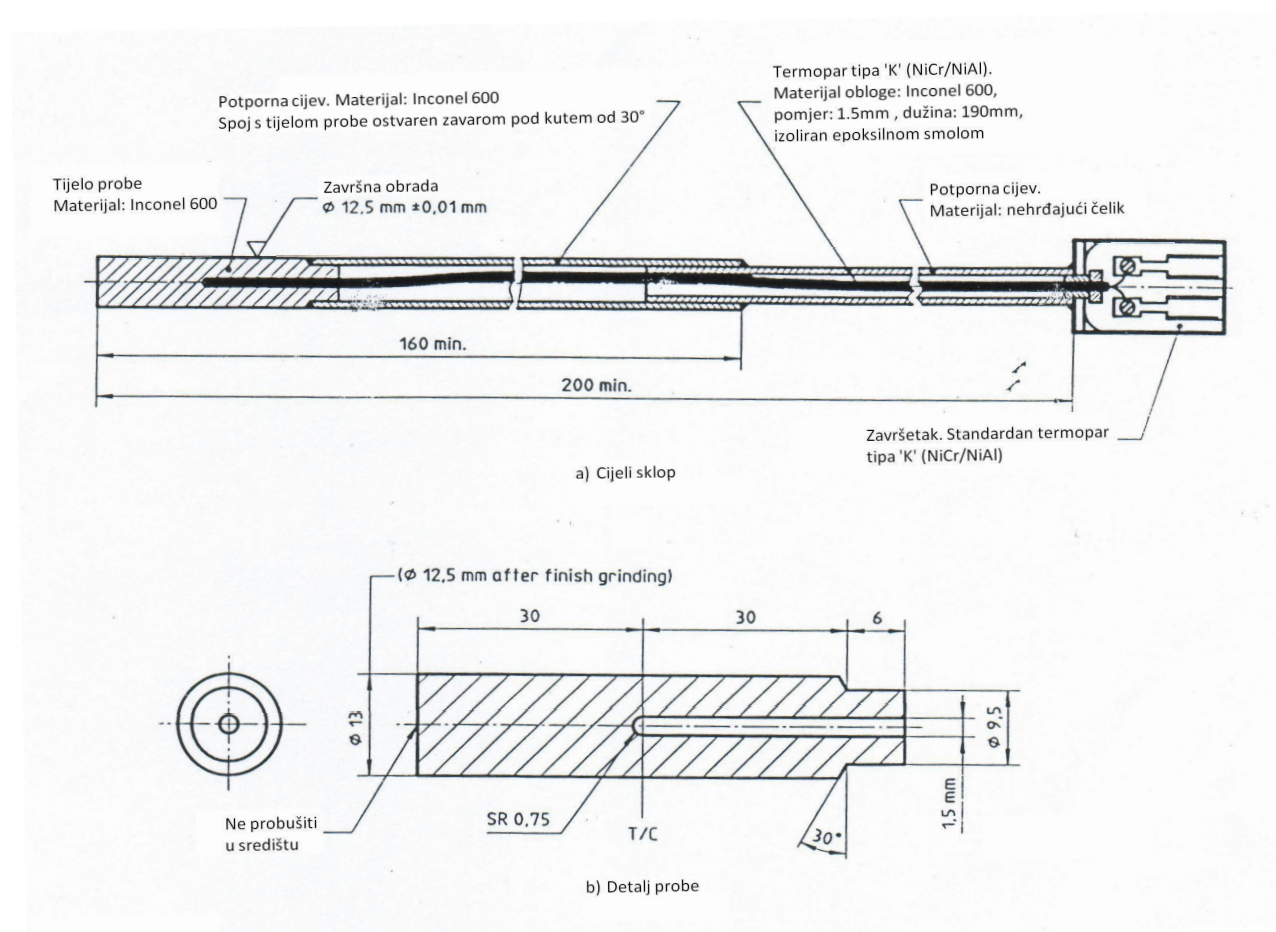


Slika 49. Dijagram postupka snimanja krivulje gašenja prema normi ISO 9950

Korištena temperaturna mjerna sonda (slika 50) ima promjer 12.5mm i dužinu 60mm Izrađena je od materijala Inconel 600 nominalnog sastava prikazanog u tablici 8.

Tablica 8. Kemijski sastav mjerne sonde za određivanje krivulja hlađenja prema normi ISO 9950

Kemijski element	Maseni udio (%)
Ni + Co	72 min.
Cr	14 - 17
Fe	6 - 10
C	0,15 max.
Mn	1 max.
S	0,015 max.
Si	0,5 max.
Cu	0,5 max.



Slika 50. Izvedba mjerne sonde za snimanje krivulja gašenja prema normi ISO 9950 [26]

4.2 Plan i provedba ispitivanja

U ispitivanjima provedenim u radu istražiti će se utjecaj vrste sredstva za gašenje i njegove radne temperature na krivulje hlađenja nekoliko sredstava za gašenje, bez strujanja:

- vode (20, 30, 40, 50 °C),
- ulja 'Kalenol' (20, 30, 40, 50 °C),
- zraka (20 °C),
- emulzije ulja i vode (20 °C),
- vodene otopine polimera PAG (20, 30, 40, 50 °C),
- vode onečišćene s 0.2% ulja (20 °C)

Pri tome je za vodene otopine polimera PAG mijenjana koncentracija polimera od 5% do 30 %, u iznosima koji su uobičajeni u industrijskoj primjeni. Potpun plan predviđenih ispitivanja i oznake rezultata prikazani su u tablici 9.

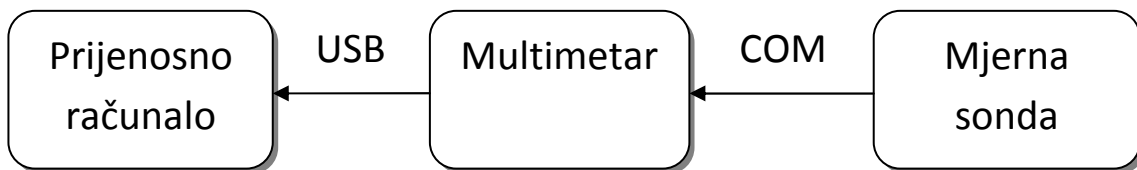
Kako bi se osigurala što veća točnost ponavljanja mjerenja bilo je potrebno osigurati niz uvjeta. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za toplinsku obradu u ujednačenim atmosferskim uvjetima; mirnom zraku temperature od 19 do 22°C. Za zagrijavanje mjerne sonde korištena je električna komorna peć s automatskom regulacijom temperature (slika 51). Temperatura peći održavana je na 865°C, da bi se mjerna sonda jednolično ugrijala na temperaturu 840 °C za 5 min.



a)



b)



c)

Slika 51. Ugrijavanje mjerne sonde u električnoj komornoj peći:

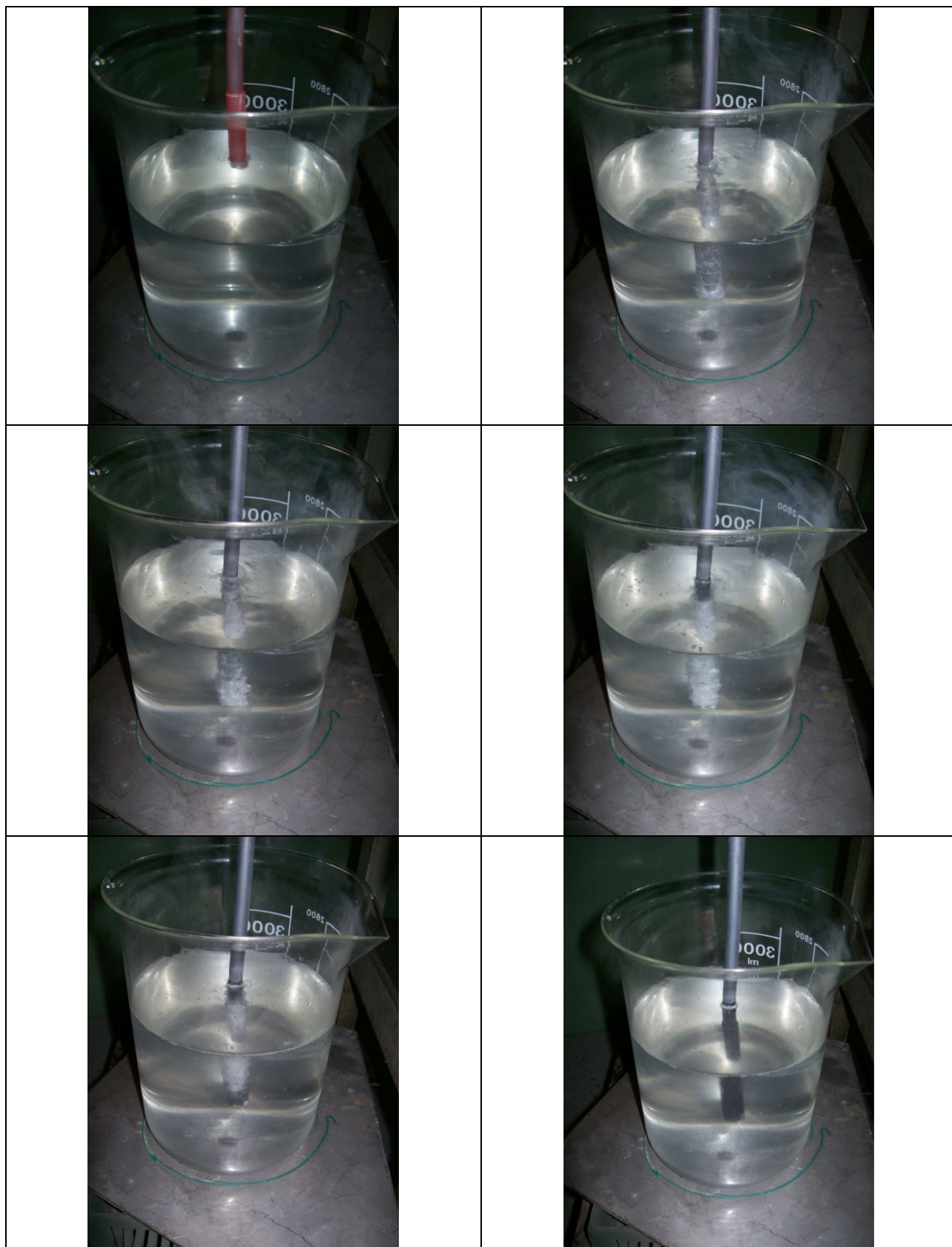
- Mjerna oprema za snimanje krivulje hlađenja;
- Naprava za uranjanje mjerne sonde u ispitivano sredstvo za gašenje;
- Blok dijagram spajanja mjerne opreme.

Prethodno je izrađena naprava kako bi mjerna sonda uvijek bila uranjana na istu dubinu u središte menzure s 2 litre mirnog sredstva za gašenje (tablica 9). Mjerna sonda je bila spojena na multimetar marke UNI-T s kojeg su se preko USB priključka na prijenosno računalo prenosili trenutni podaci o temperaturi sonde u obliku napona. Upotrebom softvera UT71C/D/E Interface Program_Ver: 1.10 vršeno je uzorkovanje, pretvorba napona u temperaturu te spremanje izmjerenih podataka u Microsoft Office Excel 2007. U istom su programu selekcijom i obradom dobivenih podataka načinjeni dijagrami temperatura – vrijeme i temperatura – brzina gašenja.

Tablica 9. Plan ispitivanja krivulja hlađenja sredstava za gašenje

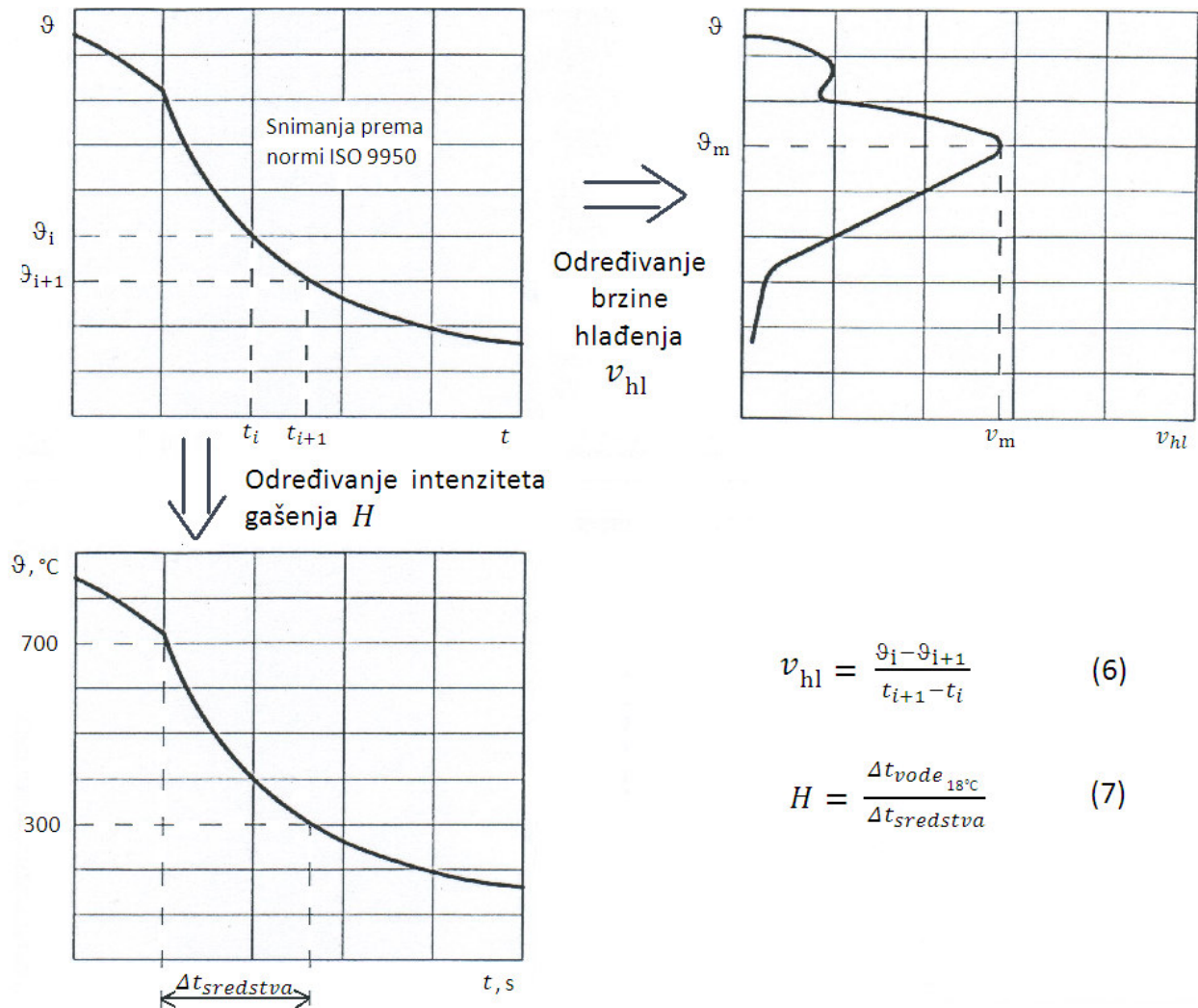
Oznaka ispitivanja	Naziv sredstva	Radni parametri			
		Oznaka radnih parametara			
		A	B	C	D
1._.1 (.2) (.3)	Voda	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	22, 22, 22	33, 31, 32	42, 44, 40	50, 51, 51
2._.1 (.2) (.3)	Ulje "Kalenol"	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	17, 19, 22	27, 30, 34	41, 39, 38	49, 51, 50
3._.1 (.2) (.3)	Zrak	20°C			
	Stvarna temperatura	22, 19, 19			
4._.1 (.2) (.3)	Emulzija ulja – vode	20°C			
	Stvarna temperatura	22, 21, 22			
5._.1 (.2) (.3)	Vod. otop. PAG 5%	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	20, 23, 20	29, 30, 31	38, 40, 38	50, 50, 50
6._.1 (.2) (.3)	Vod. otop. PAG 10%	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	20, 20, 23	30, 31, 28	41, 38, 39	49, 50, 50
7._.1 (.2) (.3)	Vod. otop. PAG 15%	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	21, 23, 22	28, 31, 32	39, 40, 39	49, 49, 50
8._.1 (.2) (.3)	Vod. otop. PAG 20%	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	20, 22, 23	28, 31, 32	40, 41, 42	48, 48, 49
9._.1 (.2) (.3)	Vod. otop. PAG 25%	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	20, 20, 22	30, 29, 32	41, 39, 40	48, 49, 50
10._.1 (.2) (.3)	Vod. otop. PAG 30%	20°C	30°C	40°C	50°C
	Stvarna temperatura	20, 22, 22	30, 32, 31	39, 41, 42	48, 49, 49
11._.1 (.2) (.3)	Voda s 0.2% ulja	25°C			
	Stvarna temperatura	25, 27, 29			

Tablica 10. Kronološki prikaz gašenja u vodenj otolini PAG 10%



5. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA REZULTATA

Iz snimljenih krivulja gašenja mirujućih sredstava navedenih u tablici 9 su prema izrazima (6) i (7) izračunati promjena brzine hlađenja i intenzitet gašenja (slika 52). Na temelju izračunatih podataka o brzini hlađenja moguće je konstruirati dijagram i odrediti maksimalnu brzinu hlađenja. Podatak o intenzitetu gašenja daje informaciju o omjeru brzine gašenja u sredstva (u kojem je snimljena krivulja gašenja) i brzine gašenja u vodi na 18°C.



Slika 52. Shematski prikaz određivanja brzine gašenja i intenziteta gašenja iz snimljene krivulje hlađenja

Tablica 11. Intenzitet, najveća brzina gašenja i njoj pripadajuća temperatura sonde, pri temperaturama u rasponu od 20 do 50°C, bez miješanja, za vodu, ulje 'Kalenol', te vodne PAG otopina u koncentracijama od 5 do 30%

Sredstvo		Intenzitet gašenja	Najveća brzina gašenja (i njoj pripadna temperatura u središtu sonde)	
			$v_{max}, ^\circ\text{C/s}$	$\theta_m, ^\circ\text{C}$
Voda	20°C	1	145,66	583,67
	30°C	1,059	153,38	544,47
	40°C	1,015	142,63	554,07
	50°C	0,859	112,32	489,37
Ulje 'Kalenol'	20°C	0,428	71,01	573,5
	30°C	0,434	71,16	580,33
	40°C	0,445	75,45	601,73
	50°C	0,441	74,95	560,97
PAG 5%	20°C	0,908	135,91	553,07
	30°C	0,897	131,62	515,6
	40°C	0,833	119,75	484,2
	50°C	0,710	102,47	465,47
PAG 10%	20°C	0,701	103,79	566,93
	30°C	0,650	97,02	525,97
	40°C	0,589	83,94	506,53
	50°C	0,434	71,31	539,07
PAG 15%	20°C	0,461	75,10	507,4
	30°C	0,389	66,62	536,5
	40°C	0,343	64,14	520,83
	50°C	0,294	62,98	527,17

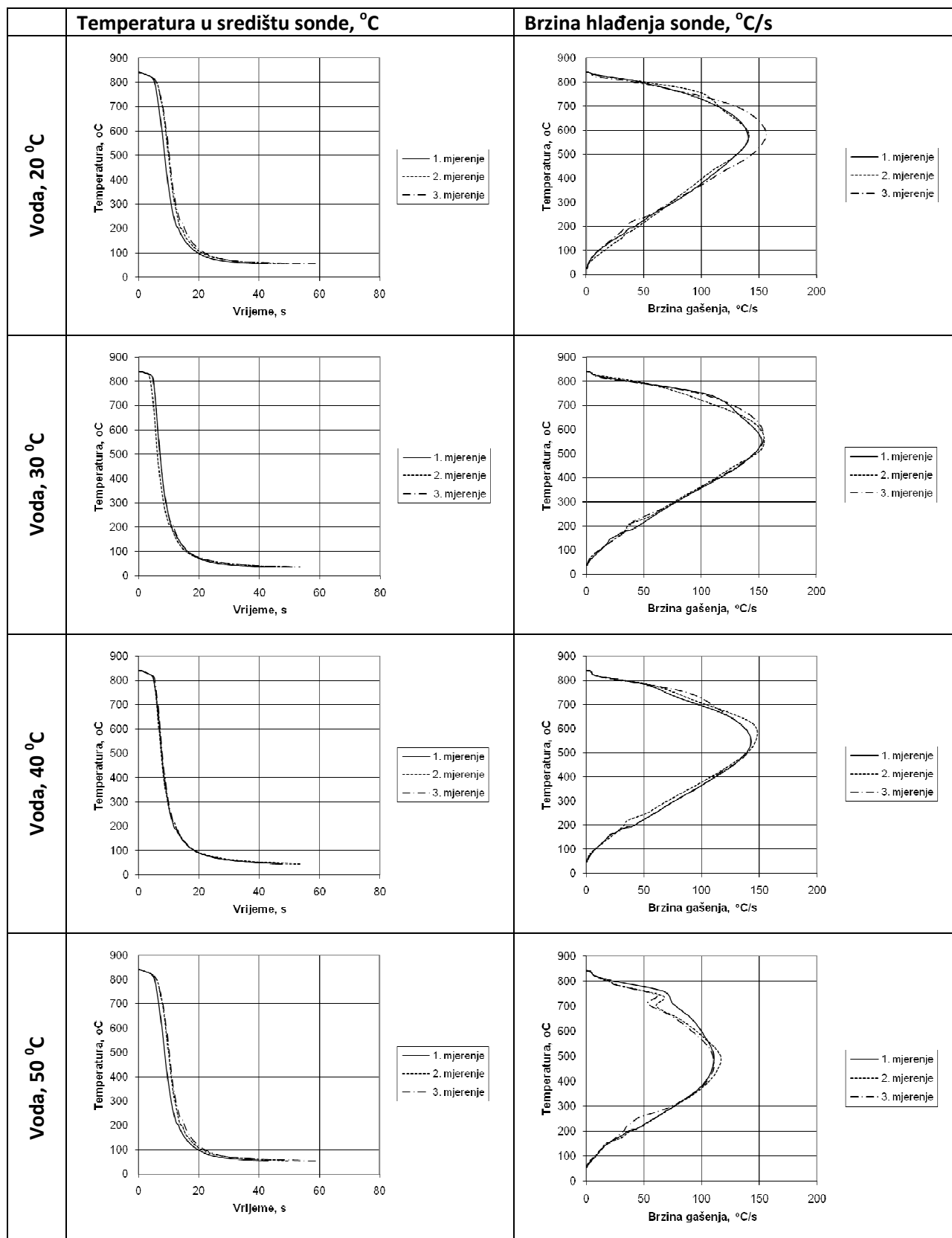
Sredstvo		Intenzitet gašenja	Najveća brzina gašenja (i njoj pripadna temperatura u središtu sonde)	
			$v_{max}, ^\circ\text{C/s}$	$\theta_m, ^\circ\text{C}$
PAG 20%	20°C	0,355	65,86	536,63
	30°C	0,314	65,45	557,47
	40°C	0,278	66,01	529,37
	50°C	0,242	58,89	519,6
PAG 25%	20°C	0,285	63,33	532,57
	30°C	0,256	64,95	498,77
	40°C	0,224	65,35	470,03
	50°C	0,206	58,08	468,53
PAG 30%	20°C	0,202	59,67	454,33
	30°C	0,205	59,70	448,8
	40°C	0,187	62,02	418,37
	50°C	0,169	59,04	405,33

Tablica 12. Intenzitet, najveća brzina gašenja i njoj pripadajuća temperatura sonde za emulziju vode i ulja temperature 20°C, vodu onečišćenu s 0.2% ulja pri 25°C, te zraka 20°C

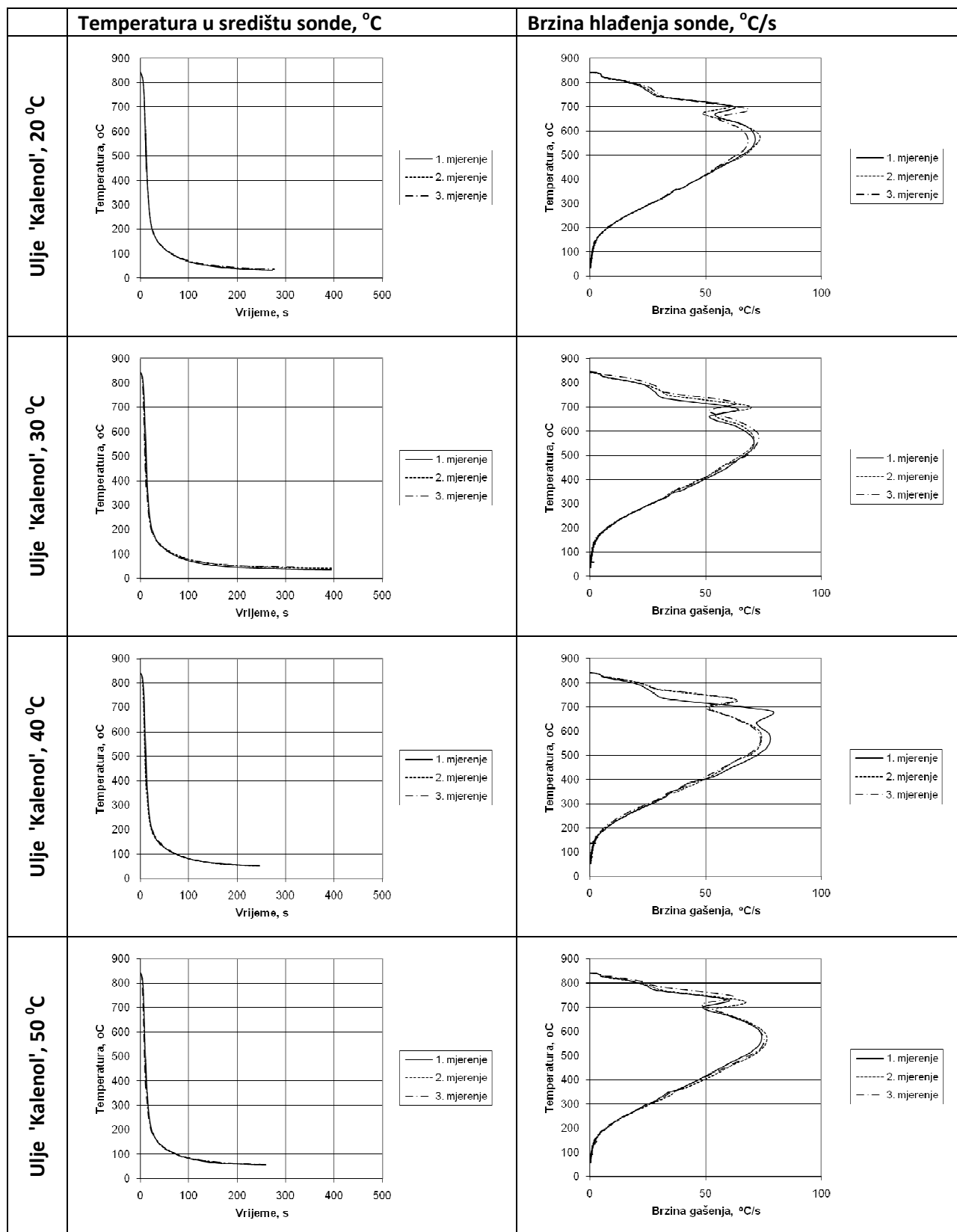
Sredstvo	Intenzitet gašenja	Najveća brzina gašenja (i njoj pripadna temperatura sonde)	
		$v_{max}, ^\circ\text{C/s}$	$\theta_m, ^\circ\text{C}$
Emulzija ulje-voda, 20°C	1,009	163,38 ^{*)}	555,93
Voda s 0.2% ulja, 25°C	0,723	92,07	527,57
Zrak, 20°C	0,016	5,71	808,93

^{*)} Voda s ostacima soli za nitriranje

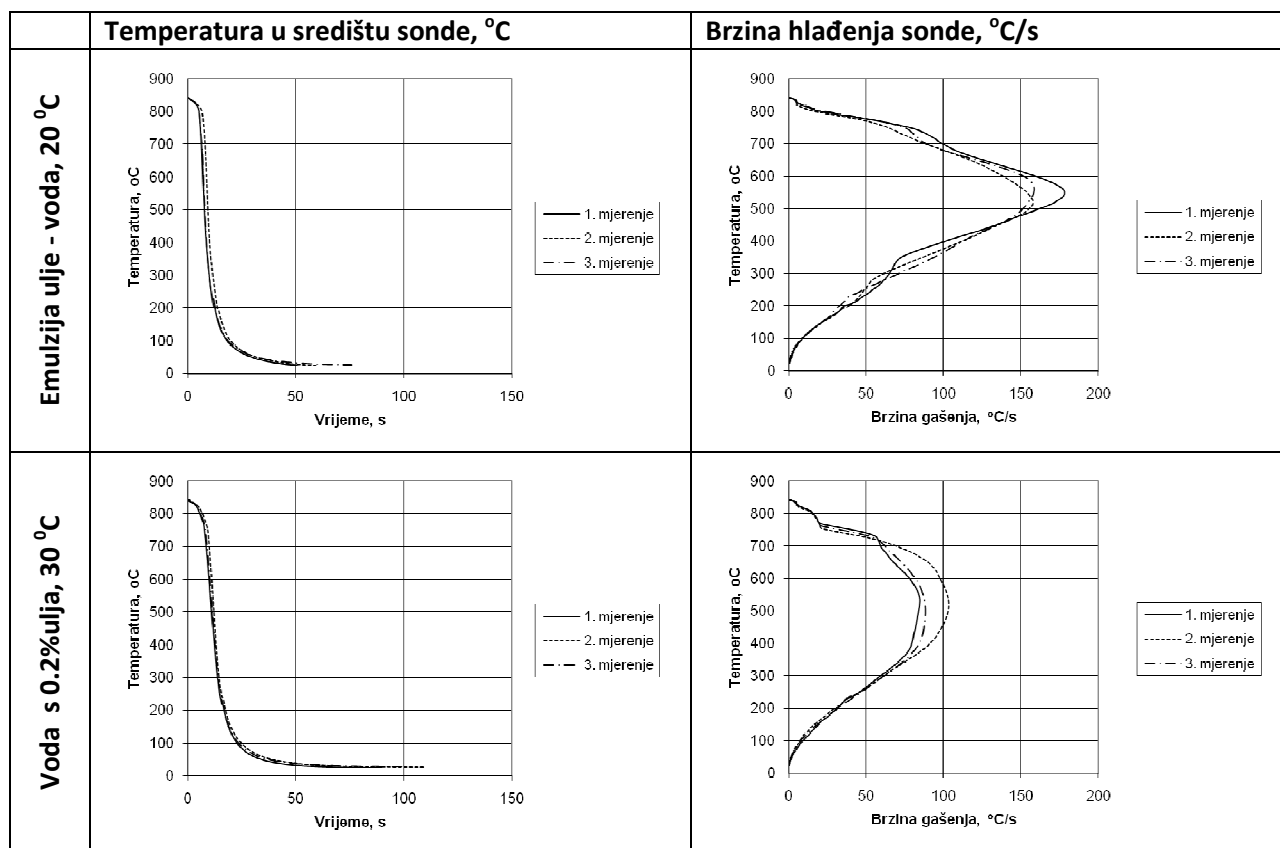
Tablica 13. Krivulje hlađenja mirne vode prethodno ugrijane na temperature od 20 do 50 °C



Tablica 14. Krivulje hlađenja mirnog ulja 'Kalenol' prethodno ugrijanog na 20 do 50 °C



Tablica 15. Krivulje hlađenja mirne emulzije ulja i vode na temperaturi 20°C, te mirne vode onečišćene s 0.2% ulja na temperaturi 25°C



U svim mjerenjima prikazanim u tablicama 13, 14 i 15 postignuta je dobra ponovljivost krivulja hlađenja za isto sredstvo u istim uvjetima hlađenja.

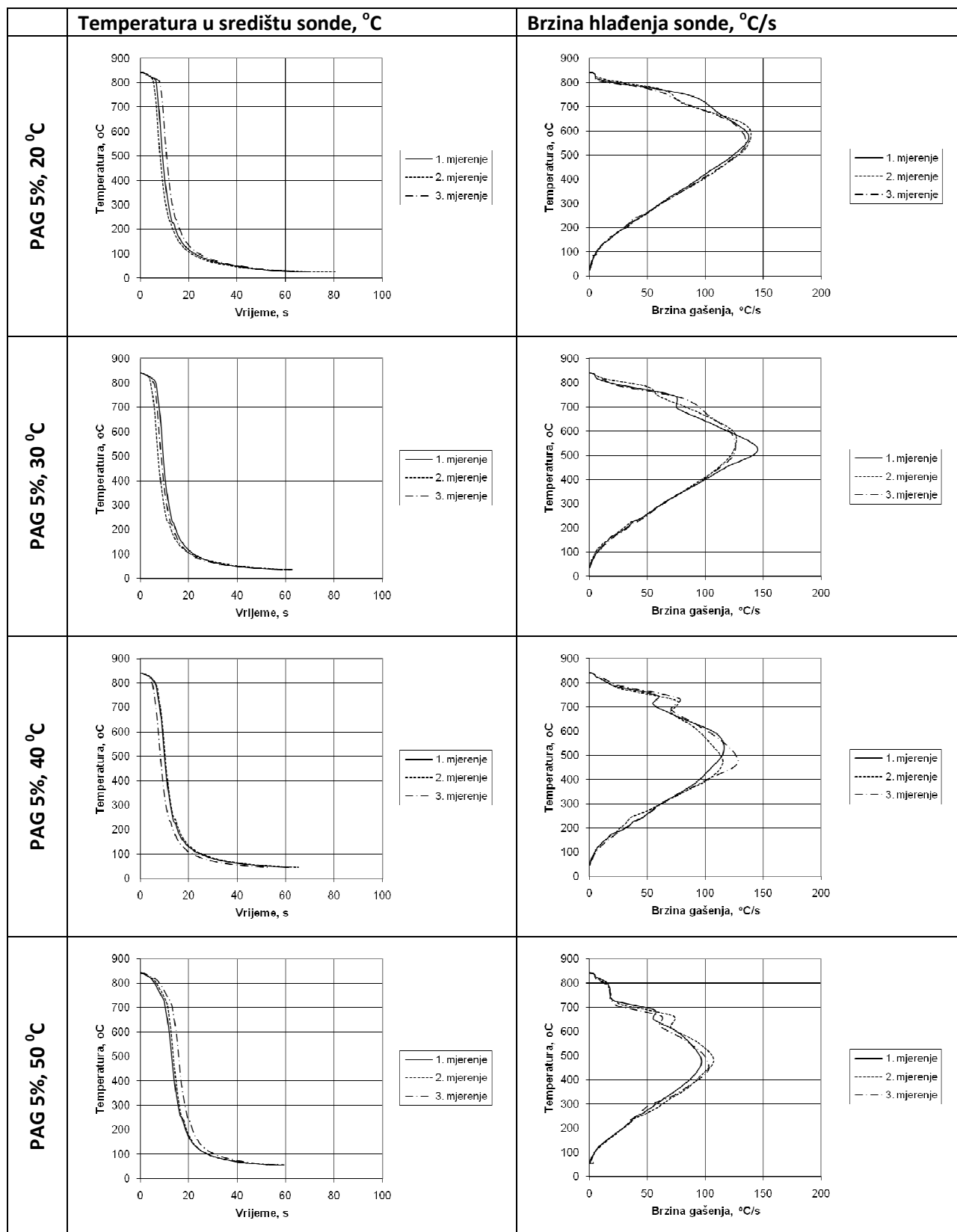
Kod hlađenja u čistoj vodi utvrđena je maksimalna brzina hlađenja 153,38°C/s pri temperaturi 544,47°C u središtu mjerne sonde. S porastom temperature (ugrijavanjem vode) maksimalna brzina hlađenja se smanjuje sa 145,66 do 153,38°C/s (za vodu sobne temperature) na 112,32°C/s, (za vodu ugrišanu na 50°C). Također se s porastom temperature vode smanjuje i intenzitet gašenja H od 1 (za vodu pri 20°C) do 0,859 (za vodu pri 50°C). Porast temperature vode od 20 do 50°C ne utječe značajno na oblik krivulja hlađenja i krivulja promjene brzine hlađenja. Značajan utjecaj temperature vode uočen je pri temperaturi 50°C kada se u dijagramu temperatura – brzina gašenja uočava prijelaz iz faze parnog omotača u fazu mjehurastog vrenja. Iz krivulja hlađenja i krivulja promjene brzine gašenja uočava se vrlo intenzivno hlađenje s pojavom maksimalne brzine gašenja pri temperaturi mjerne sonde (obratka) višoj od 500°C. Iz snimljenih krivulja slijedi da će voda kao sredstvo za gašenje vrlo brzo (u nekoliko sekundi) ohladiti površinu obratka, što može stvoriti velike i opasne razlike u temperaturi po presjeku koje mogu dovesti i do pojave pukotina.

Ulje hladi sporije od vode. Faza maksimalne brzine hlađenja se nalazi u intervalu od 500 do 700°C čime je osigurana veća ravnomjernost gašenja što znači manje deformacije i manju

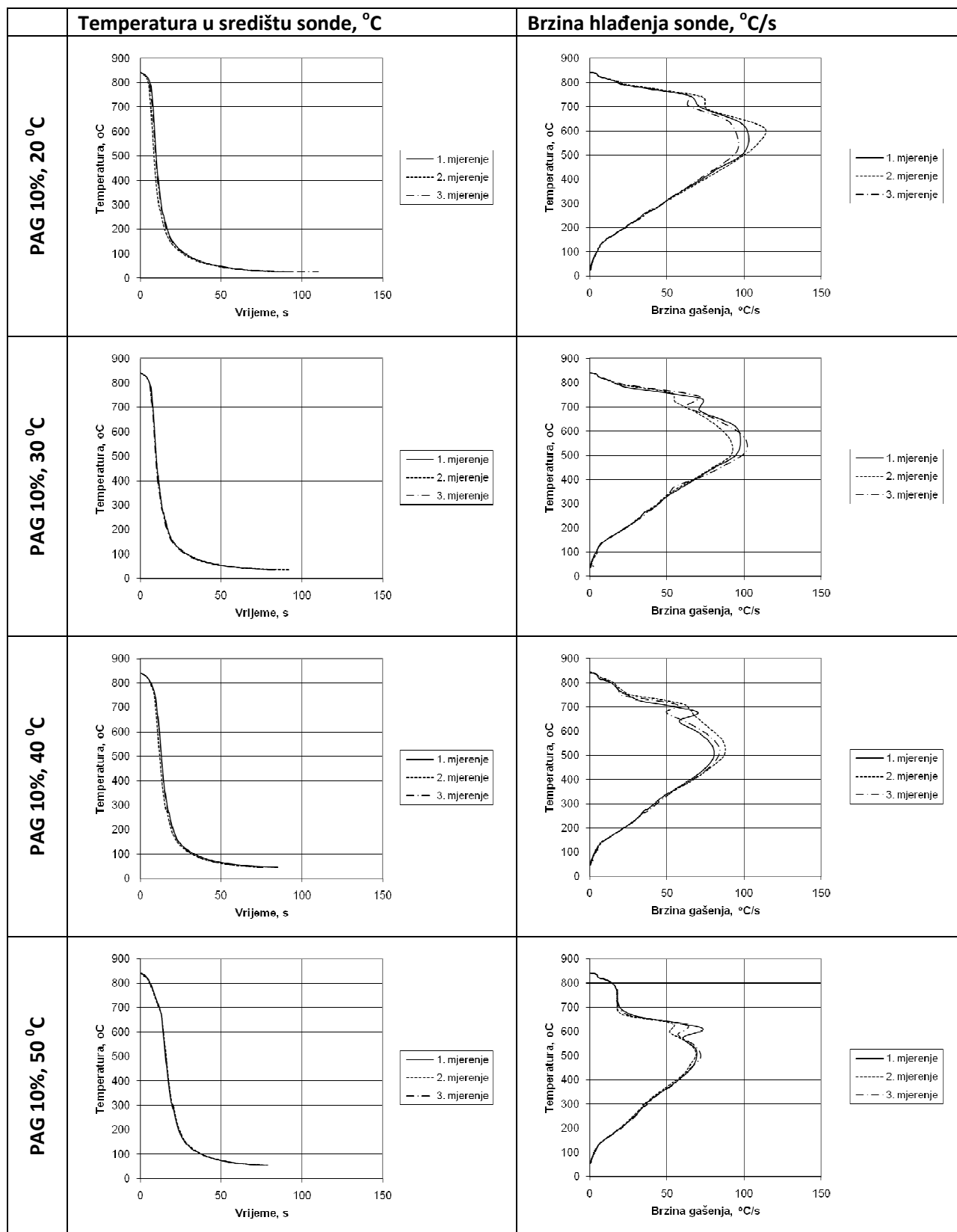
opasnost od pojave pukotina. Maksimalna brzina hlađenja je $75,45^{\circ}\text{C/s}$ pri temperaturi $601,73^{\circ}\text{C}$. U dijagramima temperatura – brzina gašenja izražen je prijelaz iz faze parnog omotača u fazu mjehurastog vrenja.

Pri emulziji ulja i vode na 20°C , gdje je dominantna voda (nepoznat sastav), primjećuje se značajnije rasipanje krivulja jer dolazi do razdvajanja ulja i vode. Isto se događa i kod vode s dodatkom 0,2% ulja, ali se može zaključiti kako je ovdje koncentracija ulja mnogo veća nego u prvom slučaju što se očituje u značajnom smanjenju brzine gašenja.

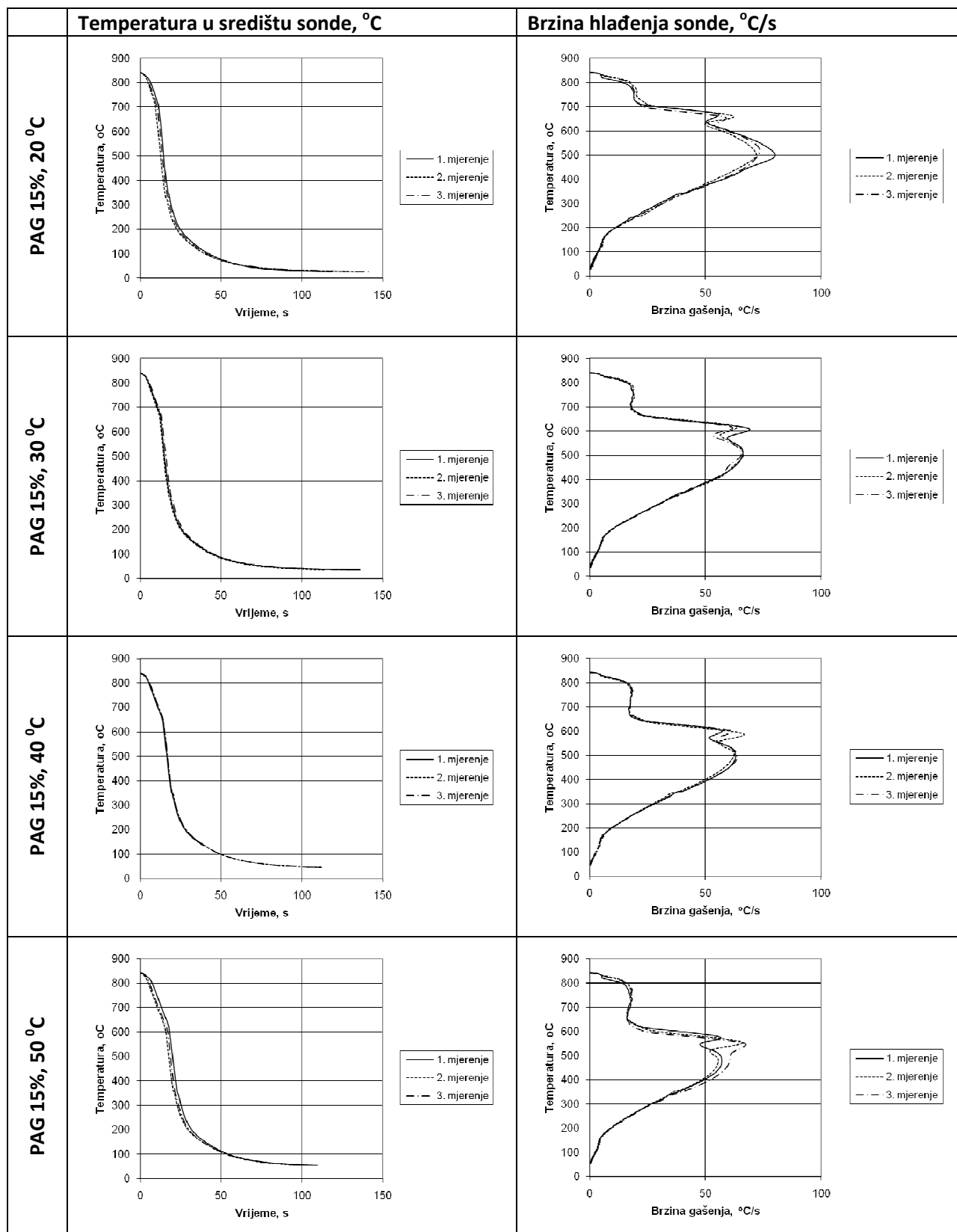
Tablica 16. Krivulje hlađenja mirne 5% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C



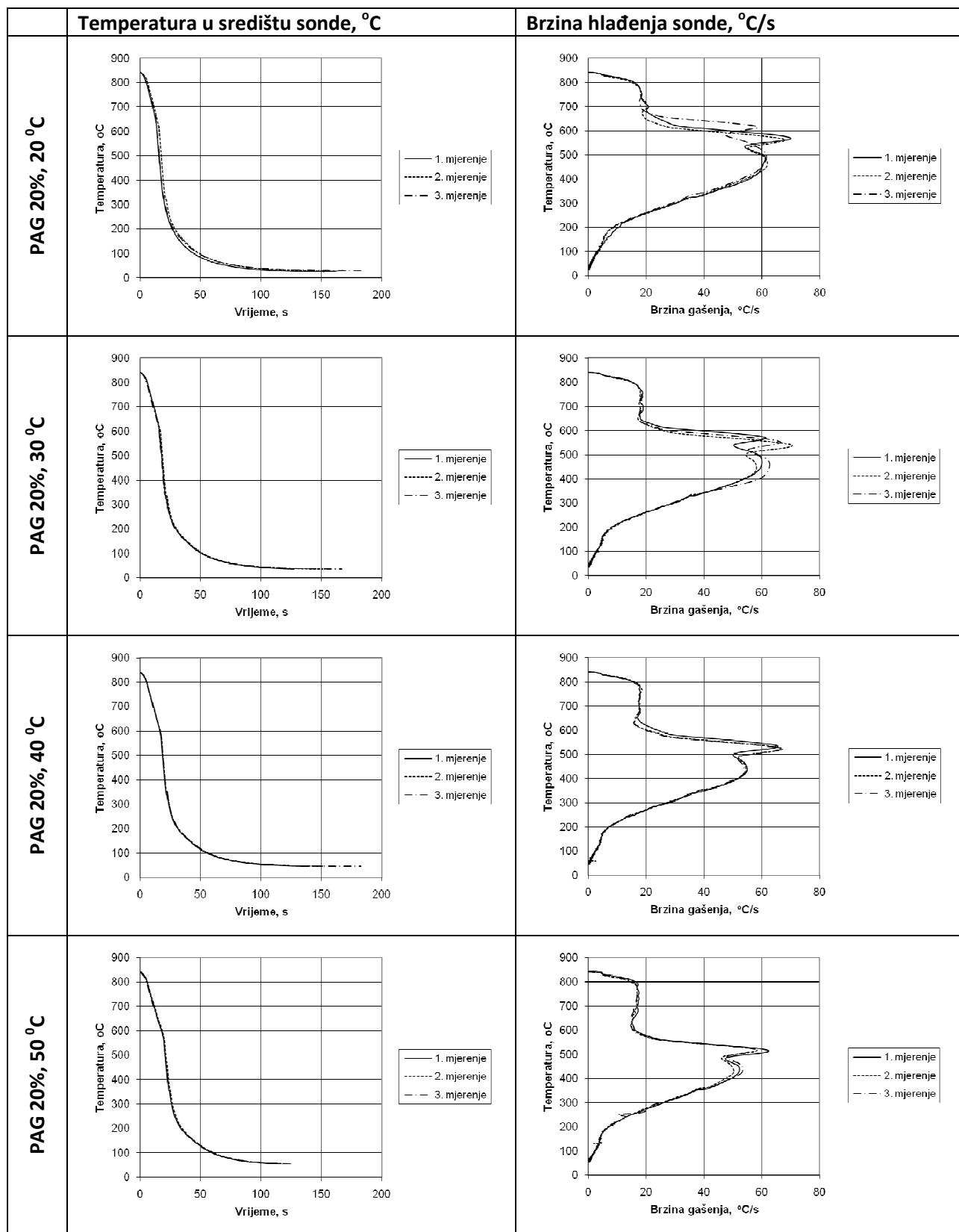
Tablica 17. Krivulje hlađenja mirne 10% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C



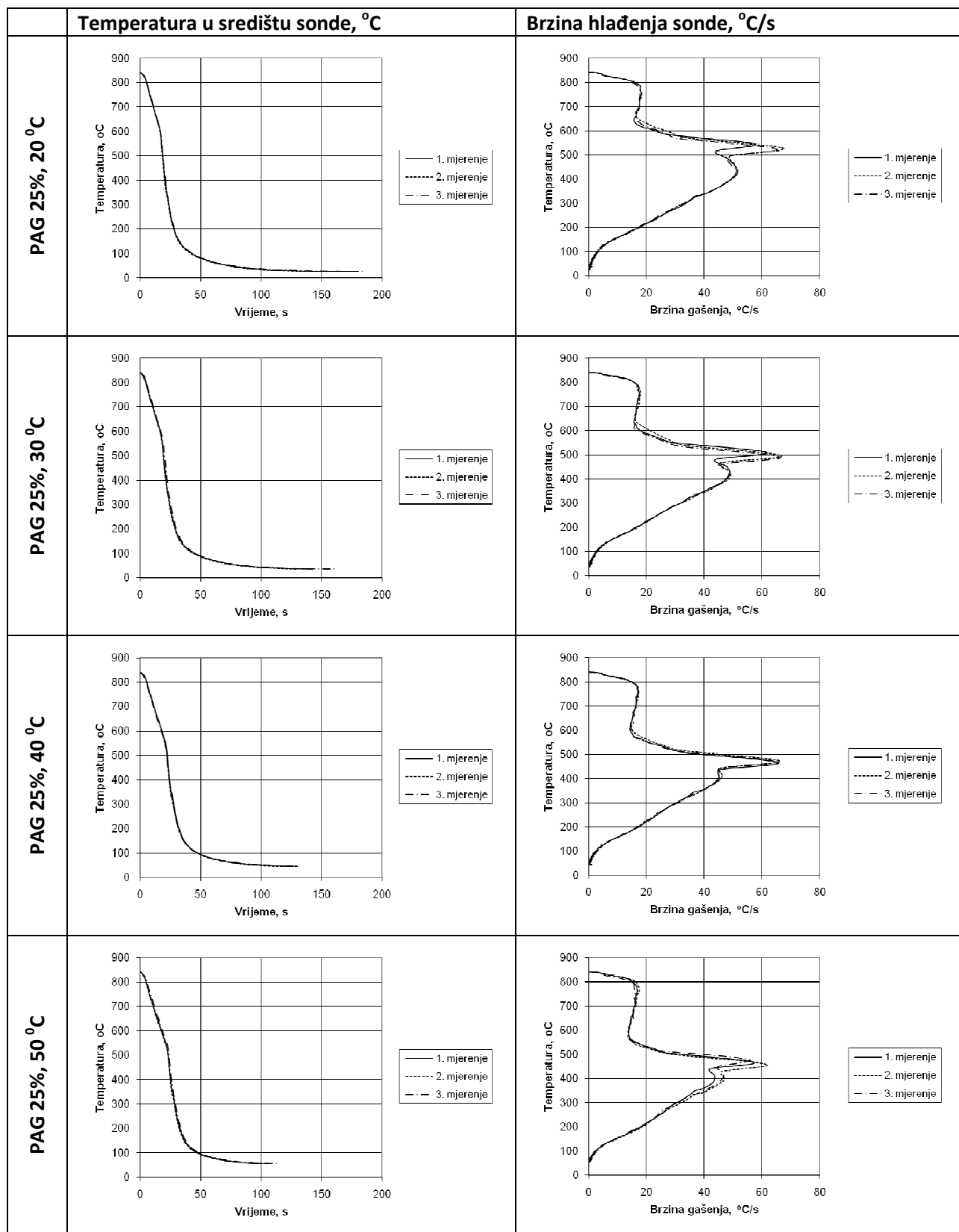
Tablica 18. Krivulje hlađenja mirne 15% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C



Tablica 19. Krivulje hlađenja mirne 20% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C



Tablica 20. Krivulje hlađenja mirne 25% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C



Tablica 21. Krivulje hlađenja mirne 30% vod. otop. PAG prethodno ugrijane na od 20 do 50 °C

	Temperatura u središtu sonde, °C	Brzina hlađenja sonde, °C/s
PAG 30%, 20 °C		
PAG 30%, 30 °C		
PAG 30%, 40 °C		
PAG 30%, 50 °C		

Na svim krivuljama hlađenja vodenih otopina PAG (tablica 15, 16, 17, 18, 19 ,20) jasno se uočavaju sve tri faze; faza parnog omotača, faza mjehurastog vrenja i faza konvekcije. S porastom temperature i povećanjem koncentracije PAG produžuje se trajanje faze parnog omotača čime faza mjehurastog vrenja počinje na sve nižim temperaturama. S povećanjem koncentracije PAG faze postaju sve izraženije.

Pri gašenju u vodenoj otopini PAG s malom koncentracijom otopine PAG (do 5%) krivulje hlađenja slične su krivuljama hlađenja vode ugrijane na 40 do 50°C s karakterističnim sniženjem maksimalne brzine hlađenja na iznose od 135,91 (za sredstvo na 20°C) do 102,47°C/s (za sredstvo na 50°C). Također se maksimalna brzina hlađenja javlja na nižim temperaturama mjerne sonde – između 465,47 i 553,07°C. Kao i kod vode, s porastom temperature intenzitet gašenja 5% vodenih otopina PAG se smanjuje od 0,908 (za sredstvo na 20°C) do 0,710 (za sredstvo na 50°C).

Povišenjem koncentracije polimera na 10% brzina hlađenja se smanjuje u odnosu na 5% PAG od 103,79 (za sredstvo na 20°C) do 71,31°C/s (za sredstvo na 50°C). Maksimalna brzina hlađenja postiže se u intervalu od 506,53 do 566,93°C. S porastom temperature pada i intenzitet gašenja od 0,701 (za sredstvo na 20°C) do 0,434 (za sredstvo na 50°C).

Daljnjim povećanjem koncentracije PAG na 15% sve su jače izraženi prijelazi između faza. Treba primijetiti vrlo dobru točnost ponavljanja mjerenja. Maksimalna brzina hlađenja iznosi 75,10 °C/s (za sredstvo na 20°C) i s porastom temperature pada na 62,98°C/s (za sredstvo na 50°C), a pojavljuje se u intervalu od 507 do 536°C. Intenzitet gašenja pada od 0,461 (za sredstvo na 20°C) do 0,294 (za sredstvo na 50°C).

Kod vodenih otopina PAG koncentracije 20, 25 i 30% naročito je izraženo produljenje trajanja faze parnog omotača na interval trajanja 200 do 300°C. U tom je periodu parni omotač vrlo stabilan i omogućava ravnomjerno hlađenje s konstantnom brzinom od 15 do 20°C/s. U sredstvima s koncentracijom od 20% PAG intenzitet gašenja pada s porastom temperature od 0,355 (za sredstvo na 20°C) do 0,242 (za sredstvo na 50°C). Maksimalna brzina hlađenja pojavljuje se u intervalu od 519,6 do 557,47°C te je na svim temperaturama sredstva iznosom prilično jednaka i iznosi između 65,45 i 66,01°C/s, no značajniji pad se primjećuje na temperaturi sredstva od 50°C gdje maksimalna brzina hlađenja pada na 58,89°C/s.

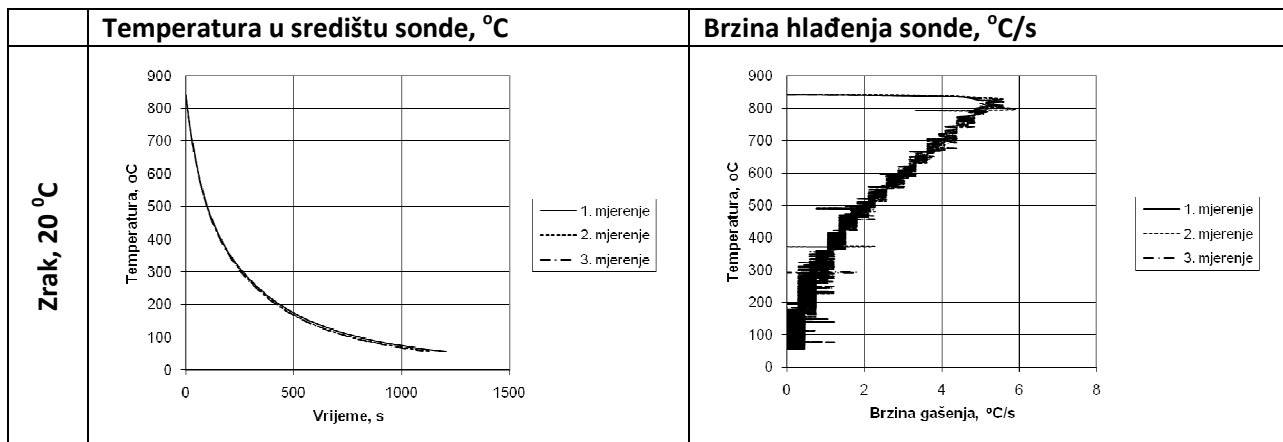
Kod vodenih otopina PAG koncentracija 25 i 30% naročito je izražena točnost ponavljanja mjerenja. Interval u kojem se pojavljuje faza mjehurastog vrenja je od 350 do 450°C i vrlo je izražen.

U sredstvu koncentracije 25% PAG maksimalna brzina hlađenja iznosi 65,35°C/s (za sredstvo na 40°C). Maksimalne brzine hlađenja pojavljuju se u intervalu od 468,53 do 532,57°C, a s porastom temperature pada intenzitet gašenja od 0,285 (za sredstvo na 20°C) do 0,206 (za sredstvo na 50°C).

Kod vodene otopine PAG koncentracije 30% maksimalna brzina hlađenja iznosi 62,02°C/s (za sredstvo na 40°C). Maksimalne brzine hlađenja se pojavljuju u intervalu od 405,33

do 454,33°C. S porastom temperature intenzitet gašenja pada od 0,202 (za sredstvo na 20°C) do 0,169 (za sredstvo na 50°C).

Tablica 22. Krivulje hlađenja na zraku temperature 20°C



6. ZAKLJUČAK

U radu su opisani fizikalni procesi u različitim sredstvima za gašenje: Leidenfrost-ov fenomen, pojava inverzne topivosti vodene otopine polimera, hlađenje konvekcijom u solnim kupkama i plinovima, fluidizacija. Opisane su karakteristike, prednosti i nedostaci sredstava za gašenje korištenih u industriji: vode, ulja, solnih kupki, tehničkih plinova, vodenih otopina polimera, fluidiziranih kupki. Raznolikost sredstava za gašenje je nužna kako bi se na temelju TTT dijagrama moglo izabrati optimalno sredstvo za gašenje za konkretan čelik.

U eksperimentalnom dijelu rada je prema normi ISO 9950 provedeno snimanje krivulja hlađenja deset uobičajenih mirnih sredstava za gašenje: vodi, ulju 'Kalenol', emulziji ulja i vode, vodenim PAG otopinama (koncentracija 5, 10, 15, 20, 25 i 30%) te vodi onečišćenoj s 0.2% ulja. Izračunati su intenziteti gašenja i maksimalne brzine hlađenja na radnim temperaturama (od 20 do 50°C).

Snimljene krivulje pokazuju dobru ponovljivost i mogu poslužiti za međusobnu usporedbu i izbor ispitanih sredstava za gašenje za određeni čelik. Ispitivanjima je potvrđen utjecaj radne temperature sredstva na intenzitet gašenja, izgled krivulje promjene brzine hlađenja te iznos maksimalne brzine hlađenja. Ispitivanja su obuhvatila promjenu intenziteta gašenja, ovisno o temperaturi, u iznosima od $H = 0,17$ (30%-tna vodena PAG otopina, 50°C) do $H = 1$ (mirna voda, 20°C) i promjenu maksimalne brzine hlađenja v_{max} od 58,08°C/s do 153,38°C/s.

Dobiveni rezultati mogu poslužiti kao dobra podloga za daljnju statističku i regresijsku analizu, matematičke simulacije promjene koeficijenta prijelaza topline ovisno o temperaturi sredstva te za početak izrade baze podataka sredstava za gašenje.

LITERATURA

- [1] Grupa autora, Inženjerski priručnik IP4, Školska knjiga, Zagreb, 1998.
- [2] Kobasko N.I., *Fundamentals about Characteristic Temperature and Convection Stage Start Temperature in Professor Imao Tamura's Investigations*, in Proc. 2nd Int. conference on Quenching and Control of Distortion, Cleveland, Ohio, U.S.A., November 1996
- [3] Totten, G.E., *Steel heat treatment: Metallurgy and technologies*, 2nd edition, Taylor & Francis Group, New York, U.S.A., 2006
- [4] Totten, G.E., Kobasko, N.I., Aronov, M.A., Powell, J., Ashraf B., *History of intensive quenching*
- [5] Kobasko, N.I., *IntensiQuench Process Theory and Applications*, Arkon, Ohio, U.S.A., April 2002
- [6] Landek, D., Cajner, F., *Toplinska obrada i površinska zaštita, podloge za vježbe, Ispitivanje sredstava za gašenje*, Zagreb, 2010.
- [7] Baudis, U., Kreutz, M., *The Technology of Salt Melts*, Verlag Moderne Industrie, Germany, 2002
- [8] Filetin, T., Grilec, K., *Postupci modificiranja i prevlačenja površina (Priručnik za primjenu)*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [9] Landek, D., Cajner, F., *Toplinska obrada i površinska zaštita, podloge za vježbe, Određivanje parametara austenitizacije*, Zagreb, Hrvatska, 2010
- [10] Baudis, U., Kreutz, M., *The Technology of Salt Melts: Heat treatment, hardening technology, heat transfer, cleaning*, Verlag Moderne Industrie, Germany, 2002
- [11] Dubal, G.P., *Salt bath Quenching*, Advanced Materials & Processes, Birmingham, December 1999
- [12] ... , *Quenchants: For the heat-treatment of steel, cast iron and aluminium alloys*, Petrofer GmbH, 2010
- [13] Dubal, G.P., *The basic of molten salt quenchants*, Heat Treating Progress Magazine, August 2003
- [14] Moreaux, F., Forgeux, D., Jallon, M., *Cooling Capacity of Water-Gas Mixtures. Application to the Quenching of Carbon Steels*, in Proc. 2nd Int. conference on Quenching and Control of Distortion, Cleveland, Ohio, U.S.A., November 1996

- [15] Wachter, D.A., Totten, G.E., Webster, G.M., *Quenchant fundamentals: Quench oil bath maintenance*, Adv. Mat. & Proc., 1997
- [16] Bashford, A., Mills, A.J., *The Development of Improved Additives for Quenching Oils Using Laboratory Simulation*, Heat Treatment of Metals, January 1984, 1984.1 p.15-20
- [17] Hilder, N.A., *The Behaviour of Polymer Quenchants*, Heat Treatment of Metals, February 1987, 1987.2 p.31-46
- [18] Hilder, N.A., *Polymer Quenchants – a Review*, Heat Treatment of Metals Report, January 1986, 1986.1 p.15-26
- [19] ... , *Fluidized bed – heat treatment*, Schwing Verfahrenstechnik, 2000
- [20] Reynoldson, R.W., *Report: Controlled Atmosphere Fluidised Beds for the Heat Treatment of Metals*, Heat Treatment of Metals, April 1976, 1976.4 p.92-100
- [21] Fainshmidt, E.M., *Theory and practice of fluidized bed heat treatment of parts fabricated from metals and alloys*, Russian metalurgist association. The 30th Chernov readings, Metal science and Heat Treatment, March 2005, Vol 47., Nos. 3 – 4
- [22] Kurbatov, V.P., Muraviev, V.I., *Quenching tool steels in a fluidized bed*, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, February 1970, No. 2, pp. 46-48,
- [23] Totten, G.E., Liscic, B., Kobasko, N.I., Han, S.W., Sun, Y.H., *Advances in polymer Quenching Technology*
- [24] Aronov, M.A., Kobasko, N.I., Powell, J.A., *Intensive Quenching of Carburized Steel Parts*, in Proc. 3rd IASME/WSEAS Int. conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, Corfu, Greece, August 2005
- [25] Aronov, M.A., Kobasko, N.I., Powell, J.A., *Industrial-Scale Intensive Quenching Process for Tool Products Commercialization*, EMTEC CT-76-II, Arkon, Ohio, U.S.A., August 2005
- [26] International standard, *Industrial quenching oils – Determination of cooling characteristics – Nickel-alloy probe test method*, ISO 9950: 1995(E), Switzerland, 1995